Zeeck

Chemie für Mediziner

9. Auflage

A. Zeeck S. Grond S. C. Zeeck



ELSEVIER
Urban & Fischer

VISIT…

LANZAROTE

Caliente.COM

A. Zeeck (Hrsg.)

Chemie für Mediziner

Axel Zeeck (Hrsg.)
A. Zeeck, S. Grond, S. C. Zeeck

Chemie für Mediziner

9. Auflage

ELSEVIER

ELSEVIER
Hackerbrücke 6, 80335 München, Deutschland

Wir freuen uns über Ihr Feedback und Ihre Anregungen an books.cs.muc@elsevier.com

ISBN 978-3-437-42445-8

Alle Rechte vorbehalten
9. Auflage 2017
© Elsevier GmbH, Deutschland

Wichtiger Hinweis für den Benutzer
Die Erkenntnisse in der Medizin unterliegen laufendem Wandel durch Forschung und klinische Erfahrungen. Herausgeber und Autoren dieses Werkes haben große Sorgfalt darauf verwendet, dass die in diesem Werk gemachten therapeutischen Angaben (insbesondere hinsichtlich Indikation, Dosierung und unerwünschter Wirkungen) dem derzeitigen Wissensstand entsprechen. Das entbindet den Nutzer dieses Werkes aber nicht von der Verpflichtung, anhand weiterer schriftlicher Informationsquellen zu überprüfen, ob die dort gemachten Angaben von denen in diesem Werk abweichen und seine Verordnung in eigener Verantwortung zu treffen.
Für die Vollständigkeit und Auswahl der aufgeführten Medikamente übernimmt der Verlag keine Gewähr.
Geschützte Warennamen (Warenzeichen) werden in der Regel besonders kenntlich gemacht (®). Aus dem Fehlen eines solchen Hinweises kann jedoch nicht automatisch geschlossen werden, dass es sich um einen freien Warennamen handelt.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://www.d-nb.de/ abrufbar.

17 18 19 20 21 5 4 3 2 1

Für Copyright in Bezug auf das verwendete Bildmaterial siehe Abbildungsnachweis.

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Um den Textfluss nicht zu stören, wurde bei Patienten und Berufsbezeichnungen die grammatikalisch maskuline Form gewählt. Selbstverständlich sind in diesen Fällen immer Frauen und Männer gemeint.

Planung: Karolin Dospil
Projektmanagement: Dr. Andrea Beilmann, Cornelia Saint-Paul
Redaktion: Bernd Schlupeck, München
Herstellung: Cornelia Saint Paul
Satz: Kösel Media GmbH, Krugzell
Druck und Bindung: Dimograf Sp. z.o.o., Bielsko-Biała, Polen
Zeichnungen: Dr. Wolfgang Zettlmeier, Barbing; Julia Wagener, Hamburg (Bunso)
Umschlaggestaltung: Spiesz Design, Neu-Ulm

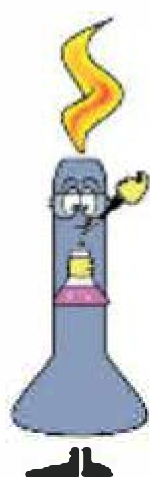
Aktuelle Informationen finden Sie im Internet unter www.elsevier.de und www.elsevier.com

Vorwort zur 9. Auflage

Wenn Sie dieses Buch in die Hand nehmen, dürfen Sie davon ausgehen, dass wir die Art, wie wir Ihnen die Chemie aufbereiten, schon mehrfach durchdacht und immer wieder optimiert haben. Sie benötigen keine Vorkenntnisse und wir möchten Sie in Ihrem Studium der Medizin/Zahnmedizin optimal unterstützen. Daraus ist das Konzept entstanden, Sie langsam, mit Phasen der Wiederholung und so anschaulich wie möglich an chemische Zusammenhänge heranzuführen. Dabei bleiben wir jedoch nicht stehen, denn das Erlernen von Fakten reicht nicht aus, um Ihnen die notwendigen Kompetenzen für Ihren Beruf zu vermitteln.

Es gehört zu Ihren späteren Aufgaben, Patienten verständlich zu erklären, welche körperlichen und seelischen Vorgänge bestimmten Beschwerden zugrunde liegen. Außerdem möchte jeder mündige Patient von Ihnen wissen, mit welchem Ziel Sie eine Therapie vorschlagen und wie eine Heilung vonstatten gehen soll. Für diesen Dialog über molekulare Vorgänge im Stoffwechsel oder Medikamentenwechselwirkungen benötigen Sie auch chemische Kenntnisse. Aus diesem Grund verbinden wir die Chemie durchgängig mit medizinischen und umweltbezogenen Themen und helfen Ihnen dabei, das Erlernte in Ihrem Bewusstsein zu einem Ganzen werden zu lassen. So kommen in den Medizinkästen und im Text Fragen zur Anamnese und Therapie vor und es gibt Beschreibungen von Krankheitsbildern. Über *Alzheimer, ADHS* und *Zöliakie* können Sie lesen und wir lenken den Blick auch auf *Haschisch* und *Crystal Meth*. Wir geben Ihnen dabei aktuelle Hinweise, wie sich einzelne Themen in den medizinisch-wissenschaftlichen Kontext einordnen lassen.

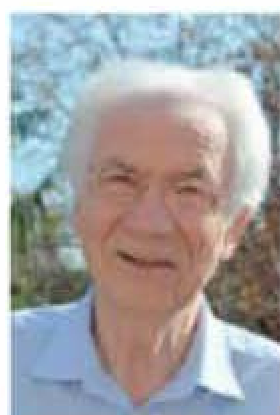
In diesem Buch ist der IMPP-Gegenstandskatalog (GK-1), so weit er die Chemie betrifft, vollständig und dem aktuellen Wissensstand entsprechend eingearbeitet worden, insbesondere gibt es ein neues Kapitel über *medizinisch relevante Werkstoffe*. Die Themen des GK-1 werden jeweils in die medizinischen Zusammenhänge gestellt. Wichtige Stichworte stehen am Ende eines Kapitels; markierte Merksätze, das Glossar und zahlreiche Übungsaufgaben helfen beim Wiederholen. Für alle, die mehr wollen, haben wir das *Prüfungstraining Chemie für Mediziner* entwickelt.



Damit Sie sich beim Lesen und Lernen auch mal entspannen können, finden Sie in den Randspalten einen Weggefährten, der auf den Namen **Bunso** hört und unterschiedliche Stimmungen verbreitet. Unsere Designerin hat ihn für diese Auflage in ein neues Gewand schlüpfen lassen. Viel Spaß!

Wir nehmen Anregungen und Kritik gerne entgegen. Dem Verlag danken wir für die Bereitschaft, die Ausstattung des Buches weiter zu verbessern und das Farbkonzept in den chemischen Formeln konsequent umzusetzen. Geduldige Hilfe haben wir durch das Lektorat und die Redaktion erhalten, hier sind wir Frau Dr. Andrea Beilmann und Herrn Bernd Schlupeck besonders dankbar. Das neue Gewand von Bunso gestaltete dankenswerterweise Frau Julia Wagener, die ihren Bachelor in Kommunikationsdesign in Hamburg erworben hat.

Göttingen, im März 2017



Axel Zeeck



Stephanie Grond



Sabine C. Zeeck

Aus dem Vorwort zur 8. Auflage

Die Bedeutung der **Chemie in der Medizin** ist nur allzu offensichtlich. Der gesamte Stoffwechsel basiert auf chemischen Prozessen. Ferner sind Diagnose und Therapie im medizinischen Alltag von chemischen Vorgängen durchdrungen. Niemand wird eine gute Ärztin bzw. ein guter Arzt, der sich nur auf chemische Vorgänge beruft, aber ohne ein wissenschaftlich fundiertes chemisches Basiswissen geht es eben auch nicht. Deshalb folgt dieses Lehrbuch in bewährter Weise der Idee, die **Chemie für Mediziner und Zahnmediziner** so aufzubereiten, dass sich der behandelte Stoff an den Bedürfnissen der zukünftigen Ärztinnen und Ärzte für ihre Tätigkeit orientiert. Um zu gewährleisten, dass bei jedem Thema ein Bezug zur Medizin sichtbar wird, haben wir eine Ärztin im Autorenteam.

Göttingen, im Januar 2014 — Axel Zeeck et al.

Aus dem Vorwort zur 7. Auflage

Chemie und Leben sind eng miteinander verbunden, ebenso Chemie und Medizin. Um dies zu verdeutlichen, haben wir an vielen Stellen markierte Abschnitte eingefügt, in denen Medizin- (rot) und Umweltsachverhalte (grün) zur Sprache kommen. Damit wird dem Wunsch nach einem integrierten Unterricht Rechnung getragen. Durch diese Öffnung der Chemie zu den Lebenswissenschaften können auch Studierende der Biologie, Pharmazie und Landwirtschaft sowie Schüler der gymnasialen Oberstufe dieses Lehrbuch sinnvoll nutzen.

Göttingen, im Oktober 2009 — Axel Zeeck et al.

Aus dem Vorwort zur 1. Auflage

Der Naturforscher und Arzt *Paracelsus* (1493 – 1541) prägte die Begriffe *Sal, Sulphur und Mercurius*, um Prozesse zu beschreiben, die im Menschen wirken. Mit dem heutigen Wissen erkennt man chemische Substanzklassen, denen eine bestimmte, für die Eigenschaften verantwortliche Bindungsart zugrunde liegt: im festen Salz *(Sal)* die Ionenbindung, im leicht verdampfbaren Schwefel *(Sulphur)* die Atombindung, im flüssigen Quecksilber *(Mercurius)* die Metallbindung. Paracelsus wollte seine medizinische Erfahrung jedoch nicht auf ein chemisches Lehrgebäude reduzieren. Er sah, dass auch der menschliche Gesamtorganismus Kräften ausgesetzt ist, die zur Verfestigung führen *(Sal)* oder aber zur Auflösung, zur Verflüchtigung *(Sulphur)*. Dazwischen steht *Mercurius*, es sorgt für den Ausgleich. Wirken die drei Kräfte richtig zusammen, ist der Mensch gesund. Bei Störungen hat der Arzt die Aufgabe, durch seine Behandlung die Harmonie der Lebensprozesse wiederherzustellen. Dies gilt heute wie damals.

Göttingen, im Sommer 1990 — Axel Zeeck et al.

Abbildungsnachweis

Der Verweis auf die jeweilige Abbildungsquelle befindet sich bei allen Abbildungen im Werk am Ende des Legendentextes in eckigen Klammern.
Alle nicht besonders gekennzeichneten Grafiken und Abbildungen: [L253] © Elsevier GmbH, München.

G170	Schartl, M., Gessler, M., von Eckardstein, A.: Biochemie und Molekularbiologie des Menschen, 1. Auflage 2009, Elsevier/Urban & Fischer (Abdruck mit freundlicher Genehmigung des Deutschen Ärzteverlages)
J787	Colourbox.com
L106	Henriette Rintelen, Velbert
L253	Dr. Wolfgang Zettlmeier, Barbing
M491	Prof. Dr. Axel Zeeck, Georg-August-Universität Göttingen
P309	Prof. Dr. Stephanie Grond, Eberhard-Karls-Universität Tübingen
R316-007	Wicke, L.: Röntgenanatomie, 7. Auflage. Elsevier/Urban & Fischer 2005
S008-3	Kauffmann G., Moser E., Sauer R.: Radiologie, 3. Aufl., Elsevier/Urban & Fischer 2006
T185	Prof. Dr. Dr. Schober, Klinik und Poliklinik für Nuklearmedizin, Universität Münster
T666	Dr. Klaus Aicher, Radiologiepraxis, Tübingen
T667	Prof. Dr. Claus Detlef Claussen, Universitätsklinikum Tübingen, Abteilung Radiologie
T870	Prof. Dr. Ulrich Stöckle, Berufsgenossenschaftliche Unfallklinik Tübingen
T871	Martin Konnerth, Institut für Organische Chemie, Eberhard-Karls-Universität Tübingen

Inhalt (Kurzfassung)

Allgemeine Chemie

1 Atombau . . . 3
2 Periodensystem der Elemente . . . 15
3 Grundtypen der chemischen Bindung . . . 29
4 Erscheinungsformen der Materie . . . 51
5 Heterogene Gleichgewichte . . . 67
6 Chemische Reaktionen . . . 83
7 Salzlösungen . . . 101
8 Säuren und Basen . . . 113
9 Oxidation und Reduktion . . . 139
10 Metallkomplexe . . . 165

Organische Chemie

11 Einführung und Kohlenwasserstoffe . . . 181
12 Kinetik chemischer Reaktionen . . . 221
13 Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen . . . 233
14 Aldehyde und Ketone . . . 273
15 Chinone . . . 289
16 Carbonsäuren und Carbonsäurederivate . . . 295
17 Derivate anorganischer Säuren . . . 321
18 Stereochemie . . . 333
19 Aminosäuren und Peptide . . . 349
20 Kohlenhydrate . . . 377
21 Heterocyclen . . . 403
22 Medizinisch relevante Werkstoffe . . . 419
23 Spektroskopie in Chemie und Medizin . . . 427

Lösungen der Aufgaben . . . 441
Glossar . . . 489
Sachverzeichnis . . . 503



Medizinische relevante Themen

Warum ist Elektrosmog bedenklich? 13
Elementhäufigkeit im menschlichen Körper 21
Vom Zusammenwirken der Elemente 22
Radioisotope in der Strahlentherapie 25
Metalle als dentale Werkstoffe 31
Salze für die Gesundheit 36
Salzkristalle im Ohr für den Gleichgewichtssinn 36
Was oben fehlt, macht unten krank 45
Abkühlung durch Schwitzen 58
Haben Zellen eine Wasserleitung? 62
Tyndall-Effekt im Auge 63
Taucher leben gefährlich 68
Verteilungsprozesse im Körper 69
Die Lunge reguliert den Gasaustausch 70
Die Niere kontrolliert den Flüssigkeitshaushalt 72
Osmodiuretika 74
Warum sind Regenwasser oder Meerwasser „giftig"? 75
Nervenreizleitung, was ist das? 75
Kann der Mensch leuchten? 89
Die Wärmeregulation – das A und O für Wohlbefinden und Gesundheit 90
Gleichgewicht oder Fließgleichgewicht: Was braucht der Mensch? 99
Das Aussalzen von Proteinen 104
Salze als Abführmittel (Laxantien)................ 104
Lithiumsalze in der Psychiatrie 105
Nierensteine 107
Knochen- und Zahnbildung 107
Ionenwanderung im Wurzelkanal 110
Säuren und Laugen rufen Verätzungen hervor 123
Lebensmittel beeinflussen den Säure-Base-Haushalt 124
Allzu viel ist ungesund 127
Pufferkapazität des Blutes 136
Im Notfall hilft eine Plastiktüte 136
Desinfektion ist unverzichtbar 142
Stickstoffoxide machen Karriere 148
Stoffwechselenergie als Stromquelle 151
Power für die Zellen 162
Platin in der Krebstherapie 168
Gift und Botenstoff zugleich 176
Morbus Wilson 177
Paraffine 194
Chlorethan und Halothan 202
Oxidativer Stress 203
Benzol ist toxisch 214
Benzol hat eine Sonderstellung 217
Jedes Enzym hat seine eigene Kinetik 230
Unterschiedliche Alkoholwirkungen 230
Methanol ist ein starkes Gift 241
Ethanol ist giftig und macht süchtig 241
Cholesterin und Arteriosklerose 243
Inhalationsnarkotika 247
Benzpyren und Krebs 249
Schwefel im Knoblauch 253
Catecholamine sind Neurotransmitter 258
Nutzen und Schaden liegen dicht beieinander 259
Dioxin in Fleisch und Eiern 263
Formalin in der Anatomie 275
Aceton in der Atemluft 276
Progesteron im weiblichen Zyklus 277
PAS-Reaktion: Was verbirgt sich dahinter? 278
Chloralhydrat 281
Transaminasen in der Diagnose 284
Chemie des Sehens 284
Die Rolle von Vitamin K bei der Blutgerinnung 293
Retinsäure für das Gehirn 297
Ursodeoxycholsäure, eine bärenstarke Gallensäure .. 302
Prostaglandine sind Gewebshormone 304
Aspirin® ist schon über 100 Jahre alt 309
Essentielle Fettsäuren 313
Artemisinin hilft bei Malaria 315
Acetylcholin – ein wichtiger Neurotransmitter 316
Wer bedient Cannabinoid-Rezeptoren? 318
Penicillin, ein β-Lactam-Antibiotikum 319
Ammoniak ist ein Zellgift 323
Sulfonamide 328
Phosphor ist ein „anfeuerndes Element" 330
Thalidomid hat zwei Gesichter 346
Es gibt essentielle Aminosäuren 351
Histamin – ein Mediator bei Allergien 357
Hormone der Schilddrüse 359
Nicht nur Zucker schmeckt süß 362
Prolin im Gluten 366
Was führt zur Alzheimer-Erkrankung? 372
Ein Peptid reguliert den Zuckerstoffwechsel 375
Vitamin C – ein Zuckerderivat 387
Karies und Saccharose 394
Lactoseintoleranz und Galaktosämie 394
Herzwirksame Glykoside aus dem Fingerhut 395
Hyaluronsäure und Heparin – Glykosaminoglykane mit besonderen Eigenschaften 398
Gibt es essentielle Monosaccharide? 401
Bei Eisen gibt es ein Zuwenig und Zuviel 406
Nicotin – zwischen Pflanzenschutz und Krebs 408
Serotonin und Melatonin. Nachtarbeit als Diabetes-Risiko? 410
Coffein macht munter 411
Nucleinsäuren als Angriffsorte für Arzneimittel 414
Photometrische Blutuntersuchungen 430
Magnetresonanz-Tomographie (MRT) 435
Röntgendiagnostik 437

Inhalt

Allgemeine Chemie

1 Atombau ... 3
1.1 Elementarteilchen ... 3
1.2 Aufbau eines Atoms ... 4
1.3 Isotope ... 5
1.4 Elemente ... 5
1.5 Atommasse, Stoffmenge Mol ... 6
1.6 Aufbau der Elektronenhülle ... 8
1.6.1 Allgemeines ... 8
1.6.2 Quantenzahlen ... 8
1.6.3 Elektronenkonfiguration ... 9
1.6.4 Atomorbitale ... 11

2 Periodensystem der Elemente ... 15
2.1 Übersicht und Historisches ... 15
2.2 Beschreibung des Aufbaus ... 15
2.3 Elektronenkonfiguration als Wegweiser ... 17
2.4 Hauptgruppen- und Nebengruppenelemente ... 18
2.5 Biochemisch und medizinisch wichtige Elemente ... 20
2.6 Radioisotope ... 23

3 Grundtypen der chemischen Bindung ... 29
3.1 Oktettregel ... 29
3.2 Metallische Bindung ... 29
3.3 Ionenbindung ... 31
3.3.1 Kationen ... 31
3.3.2 Anionen ... 32
3.3.3 Neigung zur Ionenbildung ... 32
3.3.4 Atom- und Ionenradien ... 33
3.3.5 Salze ... 34
3.3.6 Namen wichtiger Ionen/Salze, Molberechnung ... 35
3.4 Atombindung ... 37
3.4.1 Schreibweise und Definitionen ... 37
3.4.2 Moleküle ... 38
3.4.3 Bindungslänge und Bindungsenergie ... 39
3.4.4 Molekülorbitale ... 39
3.4.5 Das Methan-Molekül ... 40
3.4.6 C–C-Einfachbindungen ... 41
3.4.7 Mehrfachbindungen ... 42
3.4.8 Die polarisierte Atombindung ... 45
3.4.9 Beispiele für Dipolmoleküle ... 46

4 Erscheinungsformen der Materie ... 51
4.1 Aggregatzustände ... 51
4.2 Gase ... 52
4.2.1 Druck und Druckmessung ... 52
4.2.2 Gasgesetze ... 53
4.3 Flüssigkeiten ... 54
4.4 Feststoffe ... 55
4.5 Phasenumwandlungen ... 57
4.6 Eigenschaften von Wasser und Schwefelwasserstoff ... 60
4.7 Reinstoffe und Stoffgemische ... 62
4.7.1 Unterscheidungsmerkmale ... 62
4.7.2 Homogen und heterogen ... 63

5 Heterogene Gleichgewichte ... 67
5.1 Gesättigte Lösungen und Löslichkeit ... 67
5.2 Nernst-Verteilungsgesetz ... 69
5.3 Henry-Dalton-Gesetz ... 70
5.4 Adsorption an Oberflächen ... 71

9.9 Elektrodenpotenziale ... 152
9.10 Nernst-Gleichung ... 154
9.11 Redox- und Säure-Base-Reaktionen im Vergleich ... 156
9.12 pH-Abhängigkeit von Redoxpotenzialen ... 157
9.12.1 Normalpotenziale bei pH = 7 ... 157
9.12.2 pH-Bestimmung durch Potenzialmessung ... 158
9.13 Knallgasreaktion und Atmungskette ... 159

10 Metallkomplexe ... 165
10.1 Koordinative Bindung ... 165
10.2 Aufbau von Metallkomplexen ... 166
10.3 Chelatkomplexe ... 169
10.4 Reaktionen mit Metallkomplexen ... 170
10.4.1 Ligandenaustausch-Reaktionen ... 170
10.4.2 Stabilität von Metallkomplexen ... 171
10.5 Durch Komplexbildung veränderte Eigenschaften von Metallionen ... 172
10.6 Bedeutung von Chelatkomplexen ... 174

Organische Chemie

11 Einführung und Kohlenwasserstoffe ... 181
11.1 Grundlagen ... 181
11.1.1 Organische Chemie – die chemische Brücke in die Welt des Lebens ... 181
11.1.2 Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff ... 182
11.1.3 Funktionelle Gruppen am Kohlenstoff ... 184
11.1.4 Elementare Reaktionstypen am Kohlenstoff ... 185
11.1.5 Kohlenstoff ist einzigartig ... 186
11.2 Alkane ... 188
11.2.1 Summenformel und Struktur ... 188
11.2.2 Nomenklatur ... 190
11.2.3 Molekülmodelle ... 191
11.2.4 Konformationsisomere ... 192
11.2.5 Physikalische Eigenschaften ... 194
11.3 Cycloalkane ... 195
11.3.1 Struktur ... 195
11.3.2 Konformationen des Cyclohexans ... 196
11.3.3 Cyclohexanderivate ... 196
11.4 Reaktionen der Alkane ... 198
11.4.1 Homolytischer/heterolytischer Bindungsbruch ... 198
11.4.2 Radikalische Substitution ... 199
11.4.3 Oxidation der Alkane ... 202
11.5 Alkene ... 204
11.5.1 Konstitution und Nomenklatur ... 204
11.5.2 Geometrische Isomerie ... 205
11.5.3 Additions-Reaktionen ... 206
11.5.4 Diene und Polyene ... 210
11.6 Alkine ... 212
11.7 Aromaten (Arene) ... 213
11.7.1 Molekülbau und Mesomerie des Benzols ... 213
11.7.2 Reaktionen des Benzols ... 214
11.7.3 Einzelschritte der elektrophilen aromatischen Substitution ... 217

12 Kinetik chemischer Reaktionen ... 221
12.1 Von der Thermodynamik zur Kinetik ... 221
12.2 Reaktionsgeschwindigkeit ... 222
12.2.1 Geschwindigkeitsgesetz und Reaktionsordnung ... 222
12.2.2 Molekularität von Reaktionen ... 224
12.2.3 Temperaturabhängigkeit ... 224
12.3 Katalyse ... 226
12.4 Enzymkinetik ... 228

13 Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen ... 233
13.1 Alkanole und Phenole ... 233
13.1.1 Klassifizierung und Nomenklatur ... 233
13.1.2 Eigenschaften und Reaktionen ... 236

13.1.3 Mehrwertige Alkanole und Phenole ... 239
13.1.4 Wo spielen Alkanole eine Rolle? ... 240
13.2 Ether ... 246
13.2.1 Nomenklatur und Eigenschaften ... 246
13.2.2 Reaktionen ... 247
13.2.3 Kronenether ... 249
13.3 Thiole und Thioether ... 251
13.3.1 Nomenklatur und Eigenschaften ... 251
13.3.2 Reaktionen ... 252
13.3.3 Bedeutung des Schwefels ... 254
13.4 Amine ... 256
13.4.1 Klassifizierung und Nomenklatur ... 256
13.4.2 Basizität ... 257
13.4.3 Salzbildung ... 257
13.4.4 Beispiele für Amine ... 258
13.5 Halogenalkane und Halogenaromaten ... 261
13.6 Nucleophile Substitution ... 263
13.6.1 Allgemeines ... 263
13.6.2 Eigenschaften der Reaktionspartner ... 265
13.6.3 S_N2-Reaktion ... 266
13.6.4 S_N1-Reaktion ... 266
13.6.5 Vergleich der S_N1- und S_N2-Reaktion ... 267
13.7 Eliminierungen ... 268
13.7.1 Allgemeines ... 268
13.7.2 E2-Reaktionen ... 269
13.7.3 E1-Reaktionen ... 270

14 Aldehyde und Ketone ... 273
14.1 Bau und Reaktionsverhalten der Carbonylgruppe ... 273
14.2 Struktur und Nomenklatur ... 275
14.3 Herstellung und Eigenschaften ... 277
14.4 Keto-Enol-Tautomerie ... 278
14.5 Nucleophile Addition von Wasser und Alkoholen ... 280
14.6 Addition primärer Amine ... 282
14.7 Reduktion der Carbonylgruppe ... 285
14.8 Aldol-Kondensation (C–C-Verknüpfung) ... 286

15 Chinone ... 289
15.1 Strukturen der Chinone ... 289
15.2 Redoxreaktionen ... 291

16 Carbonsäuren und Carbonsäurederivate ... 295
16.1 Carbonsäuren ... 295
16.1.1 Struktur und Nomenklatur ... 295
16.1.2 Eigenschaften ... 297
16.1.3 Salzbildung ... 300
16.1.4 Carbonsäuren mit zusätzlichen funktionellen Gruppen ... 302
16.2 Carbonsäurederivate ... 305
16.2.1 Allgemeines ... 305
16.2.2 Carbonsäurechloride ... 307
16.2.3 Carbonsäureanhydride ... 308
16.2.4 Carbonsäureester ... 310
16.2.5 Thioester ... 315
16.2.6 Carbonsäureamide ... 316

17 Derivate anorganischer Säuren ... 321
17.1 Kohlensäure und Harnstoff ... 321
17.2 Phosphorsäure ... 323
17.3 Schwefel- und Salpetersäure ... 327
17.4 Gibbs-Energie der Hydrolyse ... 329

18 Stereochemie ... 333
18.1 Verbindungen mit einem Chiralitätszentrum ... 333
18.1.1 Grundbegriffe ... 333
18.1.2 Optische Aktivität ... 335
18.1.3 Chirale Erkennung und Stereoselektivität ... 336
18.1.4 Schreibweise und Nomenklatur chiraler Verbindungen ... 338

18.2 Verbindungen mit zwei Chiralitätszentren ... 341
18.2.1 Enantiomere und Diastereomere ... 341
18.2.2 Racemat und Racematspaltung ... 342
18.2.3 *meso*-Weinsäure ... 343
18.3 Zur Struktur organischer Moleküle ... 344
18.3.1 Arten der Isomerie ... 344
18.3.2 Konstitution, Konfiguration und Konformation ... 344
18.3.3 Chiralität bei Arzneimitteln ... 346

19 Aminosäuren und Peptide ... 349
19.1 Einfache Aminosäuren ... 349
19.1.1 Struktur ... 349
19.1.2 Chiralität ... 351
19.1.3 Zwitterion ... 352
19.1.4 Molekülform in Abhängigkeit vom pH-Wert ... 352
19.1.5 Chelatkomplexe ... 353
19.1.6 Titrationskurve und Puffereigenschaften ... 354
19.1.7 Isoelektrischer Punkt ... 355
19.1.8 Decarboxylierung zu biogenen Aminen ... 357
19.1.9 Veresterung und Acylierung ... 358
19.2 Peptide ... 360
19.2.1 Peptidbindung und Primärstruktur (Sequenz) ... 360
19.2.2 Aufbau von Peptidketten ... 363
19.2.3 Abbau von Peptidketten ... 364
19.2.4 Sekundärstruktur von Peptiden ... 365
19.2.5 Zur Raumstruktur von Peptiden und Proteinen ... 368
19.2.6 Posttranslationale Modifikation von Aminosäuren ... 372
19.2.7 Insulin ... 373

20 Kohlenhydrate ... 377
20.1 Bausteine und Biopolymere ... 377
20.2 Monosaccharide ... 378
20.2.1 Triosen ... 379
20.2.2 Tetrosen ... 379
20.2.3 Pentosen ... 380
20.2.4 Hexosen ... 381
20.2.5 Eigenschaften und Reaktionen der Monosaccharide ... 382
20.2.6 Bildung cyclischer Halbacetale, Haworth-Formel ... 383
20.2.7 Sesselform-Schreibweise der Pyranosen ... 385
20.2.8 Abgewandelte Monosaccharide ... 387
20.2.9 Glykoside ... 388
20.3 Disaccharide ... 391
20.3.1 Allgemeines ... 391
20.3.2 Beispiele wichtiger Disaccharide ... 392
20.4 Polysaccharide ... 396
20.4.1 Cellulose ... 396
20.4.2 Stärke ... 396
20.4.3 Glykogen ... 397
20.5 Glykolipide und Glykoproteine ... 399

21 Heterocyclen ... 403
21.1 Fünfgliedrige Heterocyclen ... 403
21.2 Sechsgliedrige Heterocyclen ... 409
21.3 Mehrkernige Heterocyclen ... 409
21.4 Nucleinsäuren ... 411
21.5 Riboflavin und Folsäure ... 416

22 Medizinisch relevante Werkstoffe ... 419
22.1 Allgemeines über Werkstoffe und Biomaterialien ... 419
22.2 Metalle ... 420
22.3 Keramische Materialien ... 422
22.4 Polymere ... 423

23 Spektroskopie in Chemie und Medizin ... 427
23.1 Allgemeines ... 427
23.2 UV/VIS-Spektroskopie ... 428
23.3 IR-Spektroskopie ... 431

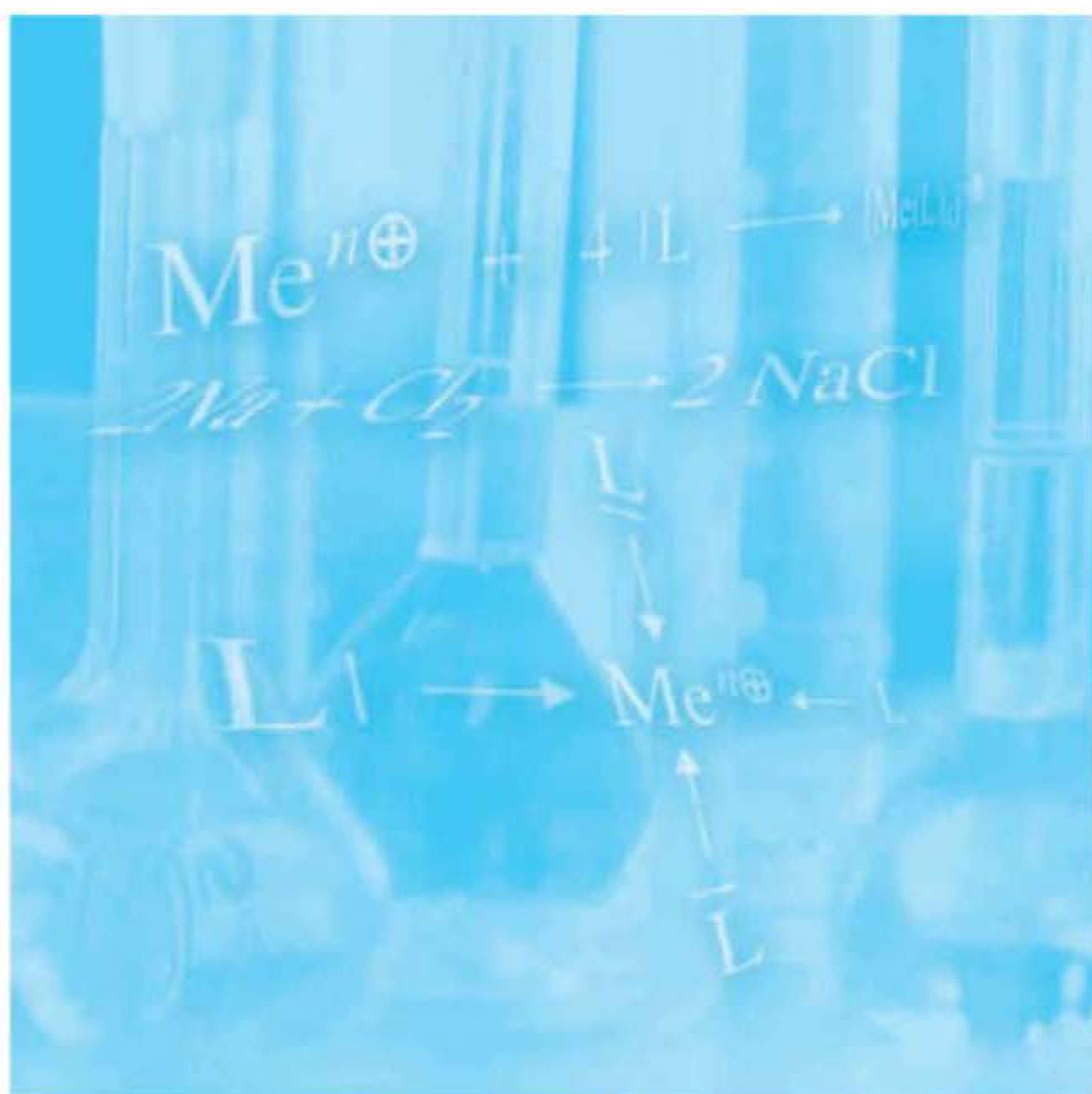
23.4 NMR-Spektroskopie 433
23.5 Röntgenstrukturanalyse 436
23.6 Massenspektrometrie 438

Lösungen der Aufgaben **441**
Allgemeine Chemie 441
Organische Chemie 457

Glossar **489**

Sachverzeichnis **503**

Allgemeine Chemie





KAPITEL

1 Atombau

Orientierung

Sie schlagen ein Chemiebuch auf und erwarten, dass es mit der Chemie losgeht, mit Formeln, Eigenschaften und Reaktionen chemischer Stoffe. Stattdessen beginnt es mit Atomen, den Bausteinen der Materie. Diese Vorgehensweise bezeichnet man als reduktionistisch und es erwächst die Aufgabe, die Bausteine später wieder zum Ganzen zusammenzusetzen und die Wirklichkeit des Menschen mit seinen körperlichen, seelischen und geistigen Fähigkeiten wahrzunehmen. Wir starten mit diesem Blick tief in die Materie, weil es die Protonen und Elektronen sind, die viele Eigenschaften und das Reaktionsverhalten chemischer Stoffe vermitteln und bestimmen.
Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Welche Eigenschaften haben Protonen und Elektronen?
- Wie sind Atome aufgebaut?
- Was sind chemische Elemente?
- Wie ist die Elektronenhülle der Atome aufgebaut?
- Warum ist Elektrosmog bedenklich?

1.1 Elementarteilchen

Die Atome sind die Bausteine der Materie. *Leukipp* und sein Schüler *Demokrit* kamen im 4. Jahrhundert vor Christus durch Gedankenexperimente zu dieser Einsicht. Sie waren der Meinung, dass sich die kleinsten „Elemente der Einzeldinge" nicht mehr teilen lassen (griech. *atomos* = unteilbar). Dies erwies sich als unzutreffend. Heute wissen wir, dass man bei der Zerlegung von Atomen zahlreiche subatomare Partikel (= Elementarteilchen) nachweisen kann. Von diesen betrachten wir nur drei: Protonen ($p^{\oplus}$), Neutronen (n) und Elektronen ($e^{\ominus}$). Diese reichen aus, um die wichtigsten Eigenschaften der Atome zu verstehen. In der Atomphysik kennt man heute weitere, z. T. sehr kurzlebige Elementarteilchen.

Proton, Elektron, Neutron

Die genannten Elementarteilchen lassen sich durch ihre *Ladung* und *Masse* charakterisieren (Tab. 1/1). Die Elementarladung beträgt absolut $-1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C (= Coulomb) für ein Elektron und $+1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C für ein Proton. Das Neutron ist ungeladen. Da jede messbare Ladung ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung ist, genügt es zur Verständigung, relative Ladungen (− 1/+ 1) anzugeben.

Proton und Neutron haben ungefähr die gleiche Masse, ein Elektron besitzt nur etwa $^1/_{2000}$ der Masse eines Protons. Die absoluten Massen in Gramm sind wegen ihrer Kleinheit schwer zu handhaben, man verwendet deshalb relative Massen. Diese sind beim Proton und Neutron etwa gleich 1. Die Stellen hinter dem Komma ergeben sich, weil der Bezugspunkt, die atomare Masseneinheit u, nicht das Proton oder das Neutron ist, sondern $^1/_{12}$ der Masse eines Kohlenstoffatoms ^{12}C (☞ Kap. 1.5).

Tab. 1/1 Ladung und Masse der drei wichtigsten Elementarteilchen.

Name	Symbol	relative Ladung	relative Masse (u)	absolute Masse (g)
Proton	$p^{\oplus}$	+1	1,0073	$1{,}66 \cdot 10^{-24}$
Neutron	n	0	1,0087	$1{,}66 \cdot 10^{-24}$
Elektron	$e^{\ominus}$	−1	$5 \cdot 10^{-4}$	$9{,}10 \cdot 10^{-28}$

Aus der Kernphysik ist bekannt, dass es zu Protonen und Elektronen sog. *Antiteilchen* gibt, die die gleiche Masse, aber die entgegengesetzte Ladung aufweisen. Aus Antiteilchen lässt sich *Antimaterie* aufbauen.

Proton ($p^{\oplus}$) Antiproton ($p^{\ominus}$)
Elektron ($e^{\ominus}$) Positron ($e^{\oplus}$)

Treffen Elementarteilchen und deren Antiteilchen aufeinander, löschen sie sich gegenseitig aus und setzten dabei große Mengen Energie frei. Das Positron wird Ihnen in einem medizinischen Diagnoseverfahren (PET = Positronen-Emissions-Tomographie) begegnen (☛ Kap. 2.6).

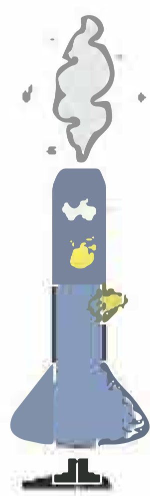
1.2 Aufbau eines Atoms

Jedes Atom besitzt einen Atomkern, der sich aus Protonen und Neutronen, den Nucleonen, zusammensetzt, und eine Elektronenhülle, in der sich Elektronen aufhalten. Der Atomkern ist positiv geladen und vereinigt nahezu die gesamte Masse eines Atoms in sich. Die Elektronen umgeben den Kern als Wolke negativer Ladung.

! Jedes Atom ist nach außen hin *neutral.*

Atomkern, Elektronenhülle

Ein Atom hat einen *Durchmesser* von etwa 10^{-10} m (= 0,1 nm = 100 pm, 0,1 Nanometer = 100 Picometer): Erst wenn man 10^{8} Atome aneinanderreiht, ergibt sich eine Kette von 1 cm Länge. Der Atomkern hat nur einen Durchmesser von 10^{-15} m (= 1 fm, 1 Femtometer). Die Größenrelation von Gesamtatom zu Atomkern ist wie die einer großen Sporthalle zu einem Tischtennisball, es gibt also sehr viel Platz in einem Atom. Dieser Platz steht den Elektronen zur Verfügung, die bei einer dichten Atompackung, wie z.B. in einem Stück Metall, die Atomkerne auf Distanz halten. Um einen Eindruck von den atomaren Dimensionen zu erhalten, kann man Größen und Abstände in der Welt wie in Tabelle 1/2 vergleichen. Man erkennt, dass der *Mensch* ziemlich genau zwischen *Mikrokosmos* und *Makrokosmos* seinen Platz hat.



Tab. 1/2 Größen und Abstände in Mikro- und Makrokosmos (in Meter).

Atomkern	Durchmesser	10^{-15}
Atom	Durchmesser	10^{-10}
Hämoglobin	Ausdehnung	10^{-8}
Zellkern	Durchmesser	10^{-6}
Erythrozyten	Durchmesser	10^{-5}
Mensch	Größe	1,7
Erde	Durchmesser	10^{7}
Sonne	Durchmesser	10^{9}
Erde – Sonne	Abstand	10^{11}
Milchstraße	Ausdehnung	10^{21}

Kernladungszahl, Ordnungszahl

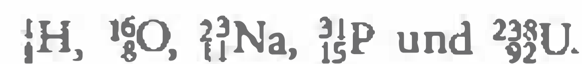
Der Atomkern ist positiv geladen. Die Summe der Protonen im Atomkern ergibt die sog. Kernladungszahl (KLZ). Ordnet man die Atome nach steigender KLZ, entsteht daraus als gleichwertiger Begriff die Ordnungszahl (OZ) der Elemente. Das einfachste Atom ist das Wasserstoffatom (Elementsymbol H), es hat die Kernladungszahl 1 und damit auch die Ordnungszahl 1. Natriumatome (Na) haben die Kernladungszahl 11, Phosphoratome (P) 15, Uranatome (U) 92. Da Atome nach außen hin neutral sind, wird die Ladung eines Atomkerns durch die entsprechende Anzahl Elektronen in der Umgebung des Atomkerns ausgeglichen. Für Atome gilt also:

> **!** **Kernladungszahl = Ordnungszahl = Zahl der Protonen im Atomkern = Zahl der Elektronen in der Elektronenhülle.**

Sauerstoff hat die Ordnungszahl 8. Damit ist klar, dass ein Sauerstoffatom 8 Protonen im Atomkern enthält und 8 Elektronen in der Elektronenhülle. Ein Sauerstoffatom besitzt jedoch die relative Atommasse 16 u. Dies bedeutet, dass der Atomkern neben den 8 Protonen noch 8 Neutronen enthalten muss, da die Elektronen zur Masse praktisch nichts beitragen.

Massenzahl

16 ist die Massenzahl (= Nucleonenzahl) eines Sauerstoffatoms. Ein Atom ist bezüglich der enthaltenen Elementarteilchen vollständig charakterisiert, wenn man neben der Ordnungszahl noch die Massenzahl angibt. Für Atome der oben genannten Elemente ergibt sich folgende Schreibweise:



$$^{1}_{1}H,\ ^{16}_{8}O,\ ^{23}_{11}Na,\ ^{31}_{15}P \text{ und } ^{238}_{92}U.$$



1.3 Isotope

Es gibt Atome, die in der *Kernladungszahl (= Ordnungszahl)* übereinstimmen, sich jedoch in der *Massenzahl* unterscheiden. Die Atomkerne solcher Atome enthalten dieselbe Anzahl Protonen, jedoch eine unterschiedliche Anzahl Neutronen. Die Anzahl der Neutronen im Atomkern ist die Differenz aus Massenzahl und Ordnungszahl (A – Z).

Isotope

> **!** Atome mit gleicher Ordnungszahl, aber unterschiedlicher Massenzahl werden als **Isotope** bezeichnet.

Vom Chlor z.B. kennt man die Isotope $^{35}_{17}Cl$ und $^{37}_{17}Cl$, vom Uran $^{235}_{92}U$ und $^{238}_{92}U$. Die Chlor-Isotope unterscheiden sich um zwei Neutronen im Atomkern, die Uran-Isotope um drei Neutronen. Die abgekürzte Schreibweise $^{A}_{Z}M$ hilft also nicht nur, den Atomaufbau abzuleiten, sondern ermöglicht auch das Erkennen von Isotopen.

Die Isotope eines Elementes können *stabil* oder *instabil* (= radioaktiv) sein. Sie können *natürlichen* Ursprungs sein oder werden *künstlich* hergestellt, z. B. durch Kernspaltung oder durch Beschuss von Atomen mit Elementarteilchen. Die Isotope eines Elementes haben sehr ähnliche chemische Eigenschaften und können im Stoffwechsel normalerweise nicht unterschieden werden.

1.4 Elemente

Chemisches Element

Besteht ein Stoff nur aus Atomen mit derselben Kernladungszahl, dann spricht man von einem chemischen Element.

> **!** In einem chemischen Element haben alle Atome dieselbe Ordnungszahl (Kernladungszahl).

Derzeitig sind 118 chemische Elemente bekannt, die alle einen Namen und eine Abkürzung *(= Elementsymbol)* haben. Das Elementsymbol leitet sich nicht immer vom deutschen Namen des Elements ab (Tab. 1/3). Man muss die Namen und Abkürzungen wichtiger Elemente kennen, um chemische Gleichungen lesen zu können.

Viele Elemente setzen sich aus zwei oder mehr stabilen Isotopen zusammen, d. h. aus Atomen mit gleicher Ordnungszahl, aber unterschiedlicher Neutronenzahl. Für die Zahl

der Isotope gibt es natürliche Grenzen. Bei Elementen mit kleinen Ordnungszahlen stimmt die Zahl der Protonen und Neutronen in etwa überein. Bei Elementen mit hoher Ordnungszahl gibt es einen geringfügigen Neutronenüberschuss: Die Neutronen werden im Atomkern benötigt, um die sich gegenseitig abstoßenden Protonen zusammenzuhalten. Wird von dieser Ausgewogenheit abgewichen, werden die Atomkerne *instabil* und versuchen, sich durch Abgabe von Elementarteilchen zu stabilisieren. Es treten *Isotope* auf, die *radioaktiv* sind (☞ Kap. 2.6).

> **!** Es gibt drei Wasserstoff-Isotope: ${}^{1}_{1}H$, ${}^{2}_{1}H$ *(= Deuterium)* und ${}^{3}_{1}H$ *(= Tritium)*. Die ersten beiden sind stabil. Tritium ist radioaktiv.

Vom Kohlenstoff (${}^{11}_{6}C$, ${}^{12}_{6}C$, ${}^{13}_{6}C$, ${}^{14}_{6}C$) gibt es vier Isotope, von denen ${}^{11}_{6}C$ und ${}^{14}_{6}C$ radioaktiv sind. Weitere Beispiele zeigt Tabelle 1/3.

Die Isotopenzusammensetzung der auf der Erde natürlich vorkommenden Elemente ist praktisch konstant. Es gibt eine definierte Isotopenhäufigkeit. Wasserstoff z.B. enthält 99,99% ${}^{1}_{1}H$ und 0,01% ${}^{2}_{1}H$, Kohlenstoff 98,9% ${}^{12}_{6}C$ und 1,1% ${}^{13}_{6}C$, Chlor 75% ${}^{35}_{17}Cl$ und 25% ${}^{37}_{17}Cl$. Zinn (${}_{50}Sn$) setzt sich aus 10 Isotopen zusammen, während Phosphor (${}_{15}P$) ein *isotopenreines Element* ist. Der Anteil radioaktiver Isotope ist wegen des hohen Alters der Erde gering und müsste zukünftig weiter abnehmen. Atomare Katastrophen wie in Tschernobyl und Fukushima können diese Entwicklung natürlich verändern.

1.5 Atommasse, Stoffmenge Mol

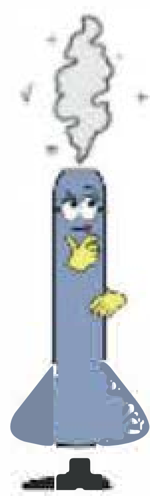
Atommasse

Atommasse. Ein Wasserstoffatom ${}^{1}_{1}H$ hat die Masse $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g, ein Natriumatom ${}^{23}_{11}Na$ etwa das 23-Fache. Diese Massen sind unvorstellbar klein und für den Alltagsgebrauch ungeeignet. Man definiert deshalb eine relative Atommasse (A_r) mit der Einheit u (unified atomic mass unit) und setzt die Masse des Kohlenstoffisotops ${}^{12}_{6}C$ gleich 12,000 u. Aus dem Massenvergleich mit diesem Isotop ergeben sich alle anderen Atommassen.

> **!** Die relative Atommasse 1 u entspricht $^{1}/_{12}$ der Masse eines Atoms des Kohlenstoffisotops ${}^{12}_{6}C$.

Absolut hat ein ${}^{12}_{6}C$-Atom die Masse $1{,}99265 \cdot 10^{-23}$ g. Nimmt man davon $^{1}/_{12}$, ergibt sich 1 u $= 1{,}6605 \cdot 10^{-24}$ g.

Ein Blick in Tabelle 1/3 lässt erkennen, dass kein Element eine glatte Atommasse aufweist. Hierfür gibt es drei Gründe:



1. Die Masse eines Protons oder Neutrons ist nicht genau gleich 1 u (Tab. 1/1).
2. Die Massen der Elementarteilchen addieren sich nicht genau, weil es eine atomare Bindungsenergie gibt, die zu einer Massenabnahme führt (Massendefekt).
3. Die Zahlen in den Tabellenwerken spiegeln zugleich die natürliche *Isotopenhäufigkeit* eines Elements wider. Beim Kohlenstoff z.B. liegt die mittlere Atommasse wegen des Anteils von ${}^{13}C$ etwas über 12 u.

Die mittleren Atommassen der Elemente benötigt man, um z.B. bei chemischen Reaktionen Massenbilanzen aufstellen zu können. Die Massen sind für einige Elemente in Tabelle 1/3 angegeben. Man findet sie für alle Elemente im Periodensystem oberhalb des Namens (Abb.2/1 in ☞ Kap.2).

Tab. 1/3 Liste einiger chemischer Elemente mit Namen, Elementsymbol, Ordnungszahl (OZ), mittlerer Atommasse und Nennung einiger, z.T. künstlicher Isotope.

Element	Symbol	OZ	Atommasse (u)	Isotope (= Nuclide)
Wasserstoff	H	1	1,008	^{1}H, ^{2}H, ^{3}H*
Kohlenstoff	C	6	12,011	^{11}C*, ^{12}C, ^{13}C, ^{14}C*
Stickstoff	N	7	14,007	^{13}N*, ^{14}N, ^{15}N
Sauerstoff	O	8	15,999	^{16}O, ^{17}O*, ^{18}O
Fluor	F	9	18,998	^{17}F*, ^{18}F*, ^{19}F, ^{20}F*, ^{21}F*
Natrium	Na	11	22,990	^{23}Na, ^{24}Na*
Magnesium	Mg	12	24,305	^{24}Mg, ^{25}Mg, ^{26}Mg
Phosphor	P	15	30,974	^{31}P, ^{32}P*
Schwefel	S	16	32,066	^{32}S, ^{35}S*
Chlor	Cl	17	35,453	^{35}Cl, ^{37}Cl
Kalium	K	19	39,102	^{39}K, ^{40}K*, ^{42}K*
Calcium	Ca	20	40,080	^{40}Ca, ^{45}Ca*, ^{47}Ca*
Eisen	Fe	26	55,847	^{55}Fe*, ^{56}Fe, ^{59}Fe*
Cobalt	Co	27	58,932	^{58}Co*, ^{59}Co, ^{60}Co*
Iod	I	53	126,904	^{125}I*, ^{127}I, ^{131}I*
Uran	U	92	238,029	^{235}U*, ^{238}U*

* Das Isotop ist radioaktiv.

Mol. Nimmt man 12,000 g des Kohlenstoffisotops $^{12}_{6}C$ und dividiert durch die absolute Masse eines C-Atoms (s.o.), so erhält man die Anzahl der C-Atome, die in 12 g enthalten sind. Das Ergebnis lautet $6{,}02 \cdot 10^{23}$. Die Zahl ist eine Naturkonstante und heißt **Avogadro-Konstante** N_A (früher Loschmidt-Zahl). Von ihr ausgehend wird die **Stoffmenge** n mit der Bezeichnung **Mol** (Einheitszeichen mol) definiert.

> **!** Ein Mol eines chemischen Elements enthält $6{,}02 \cdot 10^{23}$ Atome.
> Ein Mol einer chemischen Verbindung enthält $6{,}02 \cdot 10^{23}$ Moleküle.

Die Avogadro-Konstante gibt also an, wie viele Teilchen in der Stoffmenge 1 mol enthalten sind. Anders ausgedrückt: Gleiche Stoffmengen verschiedener Stoffe enthalten die gleiche Anzahl Teilchen.

Avogadro-Konstante

> **!** Avogadro-Konstante: $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$

Mit der Stoffmengen-Angabe wird es sehr viel leichter, chemische Reaktionen quantitativ zu beschreiben, weil die Stoffmenge unabhängig ist von äußeren Parametern, wie z.B. Druck und Temperatur. Ein Mol eines Elements entspricht der mittleren Atommasse in Gramm (Beispiel Natrium: 1 mol = 23 g). Ein Mol einer chemischen Verbindung entspricht der Molekülmasse in Gramm (Beispiel Wasser: 1 mol = 18 g).

Mit den bekannten Abkürzungen kann man auch kleine Teilmengen beschreiben (Tab. 1/4). Selbst 1 nmol (= 1 Nanomol = 10^{-9} mol) enthält immer noch ca. $6 \cdot 10^{14}$ Teilchen des betrachteten Stoffes, das sind mehr Teilchen, als es Menschen auf der Erde gibt (ca. 10^{10}). Sich diese Größenordnungen zu verdeutlichen wird wichtig, wenn über die Dosierung von Arzneimitteln gesprochen wird.

1

Tab. 1/4 Stoffmenge *n* (mol) und Teilmengen davon am Beispiel des Elementes Eisen (Fe).

Stoffmenge *(n)*	Masse *(m)*	Anzahl der Eisenatome
1 mol	55,847 g	$6{,}02 \cdot 10^{23}$
1 mmol (millimol)	55,847 mg	$6{,}02 \cdot 10^{20}$
1 µmol (mikromol)	55,847 µg	$6{,}02 \cdot 10^{17}$
1 nmol (nanomol)	55,847 ng	$6{,}02 \cdot 10^{14}$

1.6 Aufbau der Elektronenhülle

1.6.1 Allgemeines

Elektronenhülle

Das Bindungsverhalten einzelner Atome beziehungsweise die chemischen Eigenschaften eines Elementes werden unmittelbar von der Elektronenhülle bestimmt. Bei der Ausbildung einer chemischen Bindung, d.h. beim Ablauf chemischer Reaktionen, werden Elektronen umgeordnet. Man muss etwas über den *Aufbau der Elektronenhülle* wissen, also über die Zahl, die Energie und die räumliche Verteilung der Elektronen einzelner Atome.

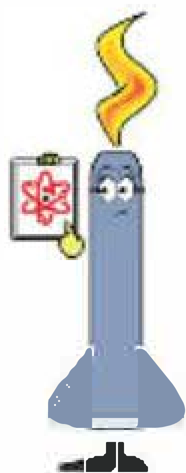
In einem Atom üben die positiv geladenen Atomkerne und die negativ geladenen Elektronen eine Anziehungskraft aufeinander aus. Will man z.B. ein Elektron vom Atomkern ablösen, so muss man Energie aufwenden. Interessant ist nun die Tatsache, dass die Elektronen wegen der Kernanziehung nicht in den Atomkern „stürzen". Dies zeigt, dass die Elektronen nicht einfach als negativ geladene Masseteilchen betrachtet werden dürfen. Die Elektronen ordnen sich stabil und nach festen Regeln im Raum um den jeweiligen Atomkern und werden trotz der elektrostatischen Anziehungskräfte auf Abstand gehalten. Welche Regeln hier gelten, wird im Folgenden besprochen.

1.6.2 Quantenzahlen

Elektronen, die den Atomkern einhüllen, haben nicht die gleiche Energie. Sie verteilen sich auf verschiedene *Energieniveaus*, die u. a. mit dem Abstand der Elektronen vom Atomkern zusammenhängen.

Elektronenschalen
Quantenzahlen

Hauptquantenzahl. Die *Haupt-Energieniveaus* (= Schalen) der Elektronenhülle werden mit zunehmendem Abstand vom Atomkern durch die Buchstaben *K*, *L*, *M*, *N* usw. gekennzeichnet: Elektronen der *K*-Schale befinden sich dichter am Atomkern, sind somit energieärmer als Elektronen auf der *L*- oder *M*-Schale. Alternativ zur Schalen-Bezeichnung durch Buchstaben spricht man von *Hauptquantenzahlen (n)*, die aufsteigend gezählt werden (n = 1, 2, 3 usw.).



Nebenquantenzahl. Innerhalb eines Haupt-Energieniveaus gibt es für die Elektronen verschiedene *Unterniveaus*, charakterisiert durch die *Nebenquantenzahl l*. Sie ist abhängig von der Hauptquantenzahl und reicht für jede Schale von $l = 0$ bis $l = n - 1$. Die Unterniveaus werden durch die Buchstaben *s* ($l = 0$), *p* ($l = 1$), *d* ($l = 2$) und *f* ($l = 3$) gekennzeichnet. Mit anderen Worten: Die *K*-Schale (1. Schale) enthält nur *s*-Elektronen, die *L*-Schale (2. Schale) *s*- und *p*-Elektronen, die *M*-Schale (3. Schale) *s*-, *p*- und *d*-Elektronen usw.

Magnetquantenzahl. Die Unterniveaus lassen sich entsprechend ihrer *Magnetquantenzahl m* weiter aufspalten: *m* nimmt jeden Wert zwischen $+l$ und $-l$ (einschließlich 0) ein. Für $l = 0$ ist $m = 0$, d.h., bei den *s*-Elektronen gibt es keine Aufspaltung des Niveaus. Für $l = 1$ ist $m = +1$, 0 oder -1, d.h., die *p*-Elektronen können drei verschiedene *Zustände* einnehmen (p_x, p_y und p_z), die energetisch jedoch gleichwertig sind. Für $l = 2$ gilt $m = +2, +1, 0, -1$ oder -2, was zu fünf energetisch gleichwertigen Zuständen für die *d*-Elektronen führt.

Spinquantenzahl. Ein letztes Unterscheidungsmerkmal für Elektronen ist die *Spinquantenzahl*, die der Drehrichtung eines Elektrons um seine eigene Achse entspricht und nur die

Werte $+^1/_2$ und $-^1/_2$ annehmen kann. Ein einzelnes Elektron wird dadurch zu einem kleinen Magneten.

> **!** Kein Elektron eines Atoms stimmt in allen vier Quantenzahlen mit einem anderen überein *(Pauli-Prinzip)*.

Mit der genannten Regel kann man die maximale Elektronenzahl für jede Schale und für jedes Unterniveau ableiten (Tab. 1/5). Die maximale Elektronenzahl einer Schale ergibt sich nach der Formel $2\,n^2$ aus der zugehörigen Hauptquantenzahl n. Haupt- und Unterniveau werden durch die Schreibweise $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ usw. gekennzeichnet. Will man zusätzlich angeben, wie viele Elektronen sich auf einem Niveau befinden, schreibt man die Elektronenzahl als Hochzahl. Für die maximale Elektronenzahl der Niveaus ergibt sich: $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$, $4s^2$, $4p^6$ usw. Im folgenden Kapitel 1.6.3 werden Beispiele gezeigt.

Tab. 1/5 Maximale Elektronenzahl ($e^{\ominus}$-Zahl) pro Schale und pro Unterniveau (abgeleitet aus den Quantenzahlen.

Hauptquantenzahl n	Nebenquantenzahl l	Magnetquantenzahl m	Spin	maximale $e^{\ominus}$-Zahl	$e^{\ominus}$-Zahl pro Schale ($2\,n^2$)
1 (*K*-Schale)	0 (1*s*)	0	± ½	2	2
2 (*L*-Schale)	0 (2*s*)	0	± ½	2	8
	1 (2*p*)	+ 1, 0, − 1	je ± ½	6	
3 (*M*-Schale)	0 (3*s*)	0	± ½	2	18
	1 (3*p*)	+1, 0, −1	je ± ½	6	
	2 (3*d*)	+2, +1, 0, −1, −2	je ± ½	10	
4 (*N*-Schale)	0 (4*s*)	0	± ½	2	32
	1 (4*p*)	+1, 0, −1	je ± ½	6	
	2 (4*d*)	+2, +1, 0, −1, −2	je ± ½	10	
	3 (4*f*)	+3, +2, +1, 0, −1, −2, −3	je ± ½	14	

1.6.3 Elektronenkonfiguration

Elektronenkonfiguration

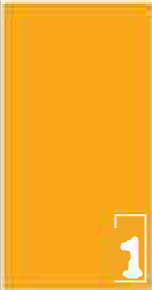
Die Elektronenhülle eines beliebigen Atoms lässt sich mit den vorgenannten Regeln genau beschreiben. Man kommt zur Elektronenkonfiguration eines Atoms, wenn man dessen Ordnungszahl kennt und drei Hinweise berücksichtigt:

1. Die Besetzung der Energieniveaus, sofern man den Grundzustand eines Atoms betrachtet, erfolgt nacheinander. Man beginnt mit dem energieärmsten Niveau (1*s*).
2. *s*-Unterniveaus werden zunächst mit zwei Elektronen besetzt, bevor die Besetzung des *p*-Unterniveaus derselben Schale beginnt.
3. Die energetisch gleichwertigen *p*-Zustände (p_x, p_y, p_z) werden zunächst nur mit einem Elektron besetzt, die alle drei parallelen Spin *(Hund-Regel)* aufweisen, bevor je ein zweites Elektron mit entgegengesetztem Spin dazukommt.

Für die ersten 12 Elemente des Periodensystems (Ordnungszahl 1 bis 12) ist die Elektronenkonfiguration in Tabelle 1/6 angegeben. Die Anordnung erfolgt von unten nach oben entsprechend dem Anstieg der Energieniveaus. Es gibt in Tab. 1/6 nur zwei Elemente mit einer voll besetzten äußeren Schale (Helium und Neon), bei allen anderen Elementen ist die äußere Schale nicht vollständig mit Elektronen aufgefüllt.

Valenzelektronen

> **!** Elektronen, die sich in der äußeren Schale eines Atoms befinden, heißen Valenzelektronen.



Tab. 1/6 Elektronenkonfiguration der ersten zwölf Elemente des Periodensystems*.

Element	Symbol	Ordnungszahl	Elektronen-konfiguration	Valenzelektronen
Magnesium	Mg	12	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$	2
Natrium	Na	11	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$	1
Neon	Ne	10	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6$	8 (volle Schale)
Fluor	F	9	$1s^2\ 2s^2\ 2p^5$	7
Sauerstoff	O	8	$1s^2\ 2s^2\ 2p^4$	6
Stickstoff	N	7	$1s^2\ 2s^2\ 2p^3$	5
Kohlenstoff	C	6	$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$	4
Bor	B	5	$1s^2\ 2s^2\ 2p^1$	3
Beryllium	Be	4	$1s^2\ 2s^2$	2
Lithium	Li	3	$1s^2\ 2s^1$	1
Helium	He	2	$1s^2$	2 (volle Schale)
Wasserstoff	H	1	$1s^1$	1

* Die vier für die Biochemie wichtigsten Elemente sind blau markiert.

Energieniveauschema. Will man für die Elektronen eines Atoms gleichzeitig die Energie der besetzten Niveaus kennzeichnen, benötigt man ein *Energieniveauschema* (Abb. 1/1). Aus diesem ist ersichtlich, dass sich bis zum 3*p*-Niveau alles so ordnet, wie man es erwartet. Dann überschneiden sich die Energieniveaus der Schalen. Das 4*s*-Niveau ist *energieärmer* als das 3*d*-Niveau. Es werden erst Elektronen in die 4. Schale eingebaut, bevor die restlichen Niveaus der 3. Schale aufgefüllt werden. Beim 5*s*- und 4*d*-Niveau ist es ähnlich. In den Fällen sind die 4*s*- bzw. 5*s*-Elektronen die Valenzelektronen.

Ein detailliertes Energieniveauschema für das Kohlenstoffatom zeigt Abbildung 1/2. Die Pfeile auf den Niveaus kennzeichnen jeweils ein Elektron, durch die Pfeilrichtung wird der

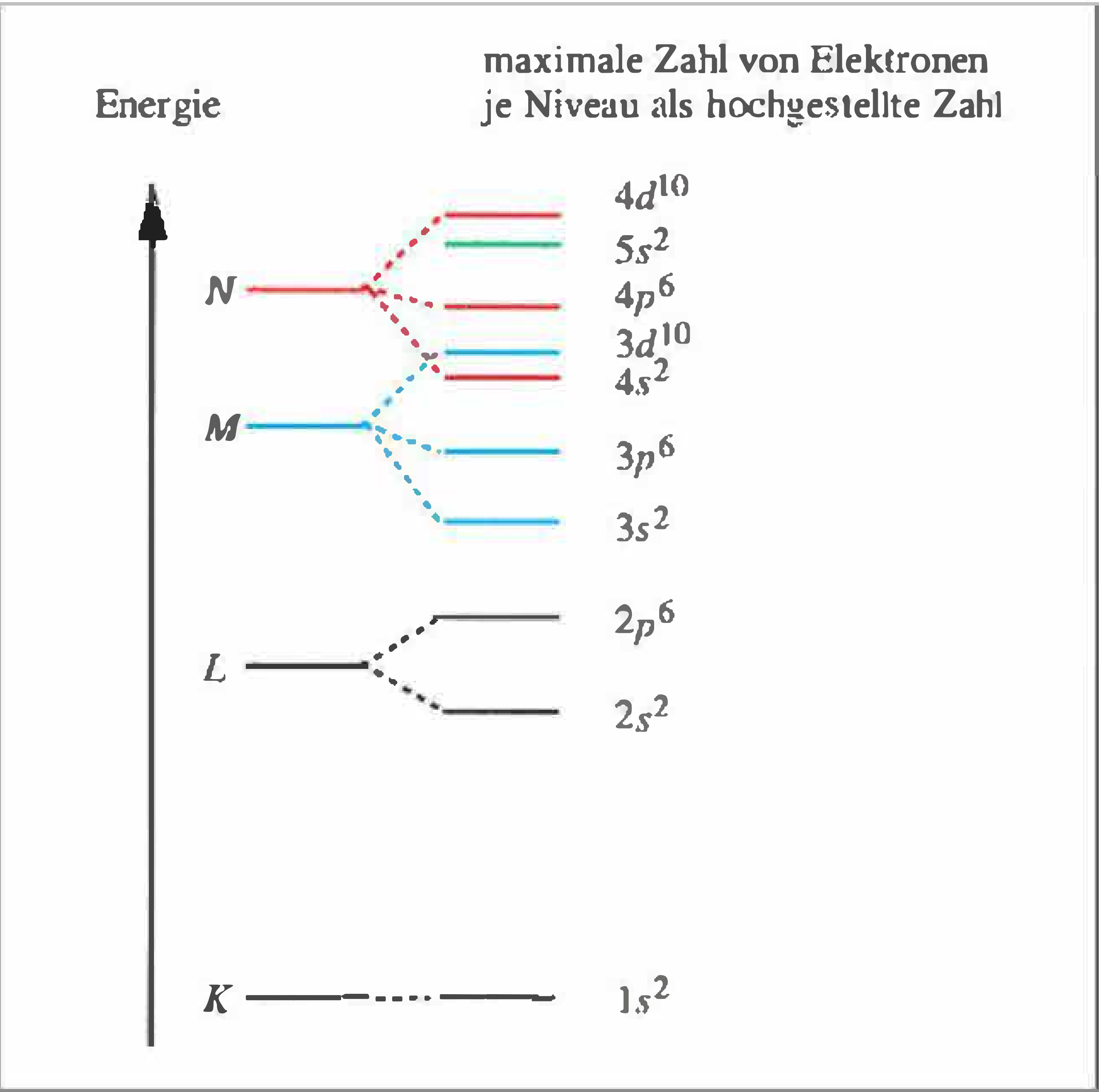


Abb. 1/1 Energieniveauschema der Elektronenhülle mit Kennzeichnung der Schalen und der Unterniveaus.

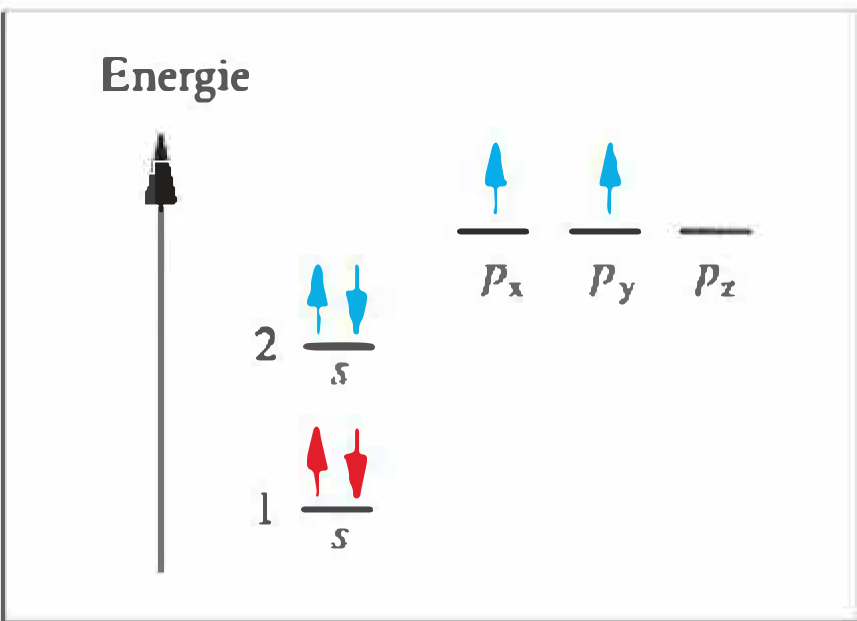
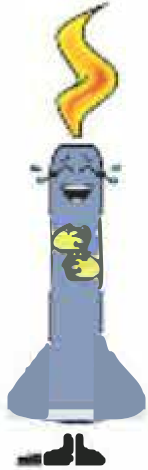


Abb. 1/2 Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms ($1s^2\ 2s^2\ 2p^2$).

Spin des Elektrons charakterisiert. Das Kohlenstoffatom besitzt vier Valenzelektronen (Abb. 1/2, blaue Pfeile). Als komplizierteres Beispiel wollen wir uns noch die Elektronenkonfiguration des Eisenatoms ($_{26}Fe$) ansehen. Sie lautet: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$. Das Eisenatom hat zwei Valenzelektronen. Das 3*d*-Niveau ist noch nicht voll aufgefüllt: Zur vollen Besetzung dieses Unterniveaus fehlen vier Elektronen.

Eisenatom



Angeregte Atome. Durch Zufuhr von Energie können Atome aus ihrem *Grundzustand* in einen *angeregten Zustand* überführt werden. Dies geschieht durch Anheben (= Promovieren) von Elektronen auf höhere Energieniveaus. Die aufgenommene Energie kann beim Rückfallen der Elektronen auf das Ausgangsniveau in Form von *Strahlung* wieder abgegeben werden. Die Energiebeträge, um die es hier geht, sind *gequantelt*, d. h., für jeden Übergang von einem Niveau zu einem anderen wird ein ganz bestimmter Energiebetrag (ΔE) benötigt bzw. frei, den man als *Quant* bezeichnet. Die Energie E eines Quants ist direkt proportional der Frequenz ν der Strahlung, die aufgenommen oder abgegeben wird. Dies äußert sich z. B. darin, dass angeregte Atome *Licht* mit charakteristischen Frequenzen (ν) abstrahlen.



Für die Energie der Quantenstrahlung gilt:
$E = h \cdot \nu$ mit $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J · s (*Planck*-Konstante mit der Einheit Joule · Sekunde).

Für jedes Element gibt es eine begrenzte Zahl von möglichen Elektronenübergängen, so dass nach Anregung in einem Spektrometer ein *Linienspektrum* auftritt, mit dessen Hilfe man die Elemente erkennen und unterscheiden kann (Lehrbücher der Physik).

Ein einzelnes Lichtquant kann man sich auch als Teilchen vorstellen, das sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegt, man nennt es dann Photon. Man stößt hier auf den *Welle/Teilchen-Dualismus* des Lichts. Solche Beschreibungen sind Modelle, die Wirklichkeit des Lichts als Quantenstrom entzieht sich bis heute einer genauen Beschreibung.

1.6.4 Atomorbitale

Um die Bahn eines den Atomkern umkreisenden Elektrons genau vorhersagen zu können, müsste man Ort und Geschwindigkeit des Elektrons zu jedem Zeitpunkt kennen. Das ist nicht möglich, da Elektronen gleichzeitig Welle und Teilchen sind. Mathematisch wird dieser Sachverhalt durch die von *Heisenberg* aufgestellte *Unschärferelation* ausgedrückt. Den Teilchencharakter beschreibt das *Bohr-Atommodell*, den Wellencharakter die *Quantenphysik* (Quantenmechanik), die sich nicht anschaulich, sondern nur mathematisch darstellen lässt. Dabei wird u. a. die Wahrscheinlichkeit erfasst, mit der ein Elektron in einer bestimmten Entfernung vom Atomkern anzutreffen ist. Aus quantenmechanischen Berechnungen folgt, dass es in der Elektronenhülle für jedes Elektron einen Raum gibt, in dem es sich mit großer Wahrscheinlichkeit aufhält. Solche Räume negativer Ladung nennt man Orbitale.

Orbitale



Ein Atomorbital ist ein Raum in der Elektronenhülle, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein bestimmtes Elektron des Atoms zwischen 0 und 1 liegt.

Elektronen sind in der quantenmechanischen Betrachtung somit keine definierten Partikel mehr, sondern Wolken negativer Ladung (*Orbitale = Ladungswolken*). Um deren Form dreidimensional zu beschreiben, werden die *Orbitalgrenzen* so gelegt, dass sich das betrachtete Elektron mit *90%iger Wahrscheinlichkeit* innerhalb dieser Grenzen bewegt. Aus den Energieniveaus für Elektronen (☞ Kap. 1.6.3) sind Orbitale geworden: Aus dem 1*s*-Niveau wird das 1*s*-Orbital, aus den 2*s*- und 2*p*-Niveaus die 2*s*- und 2*p*-Orbitale usw.

s-Orbitale. *s-Orbitale* sind *kugelsymmetrisch* um den Atomkern angeordnet. Sie haben keine Vorzugsrichtung im dreidimensionalen Raum. Abbildung 1/3a veranschaulicht die Ladungswolke eines 1*s*-Elektrons. *s*-Orbitale gibt es für alle Schalen der Elektronenhülle. Sie ordnen sich wie Kugelschalen ineinander mit dem Atomkern als Zentrum, wobei das

1*s*-Orbital innen liegt, gefolgt von 2*s*-, 3*s*-Orbitalen usw. (Abb. 1/3 b). Das Kugelschalen-Modell ist insoweit eine Vereinfachung, als es innerhalb jedes *s*-Orbitals je nach Abstand vom Kern unterschiedliche Dichteverteilungen der Elektronen gibt.

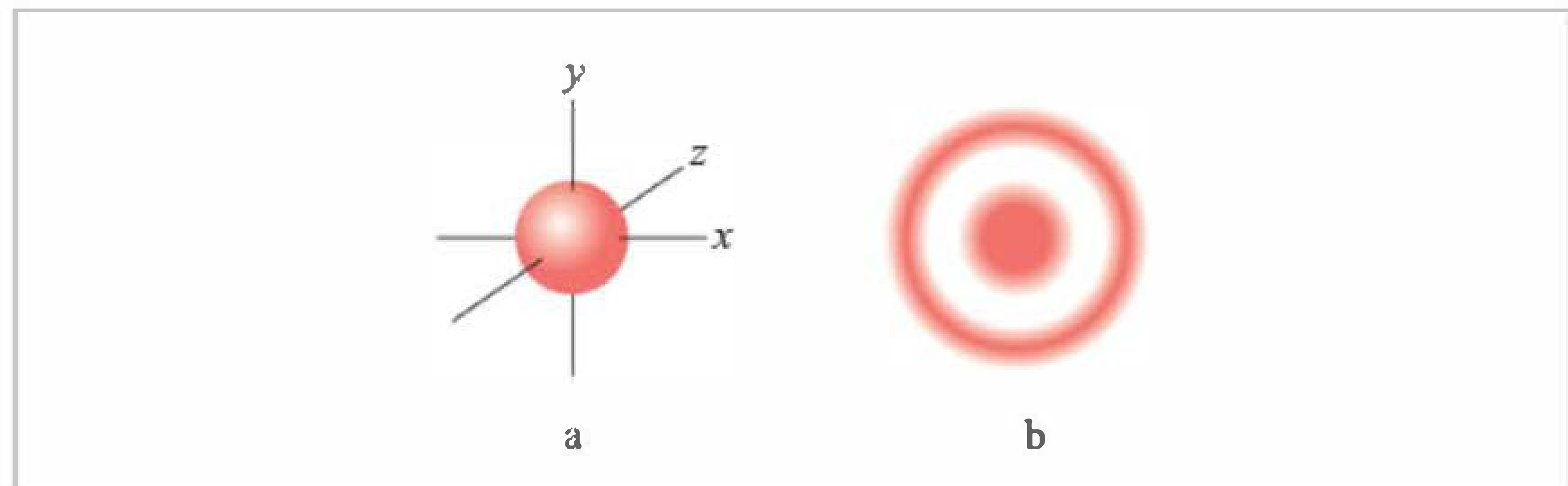


Abb. 1/3a) Dreidimensionale Darstellung eines 1s-Orbitals. Innerhalb der Kugelgrenzen ist das 1*s*-Elektron mit 90%iger Wahrscheinlichkeit anzutreffen. Der Atomkern befindet sich im Zentrum. **b) Querschnitt durch die Ladungswolken.** Der Innenkreis stammt vom 1s-, der Außenkreis vom 2*s*-Orbital.

***p*-Orbitale.** In der 2. Schale (*L*-Schale) wird zunächst das 2*s*-Orbital besetzt, gefolgt von drei 2*p*-Orbitalen (p_x, p_y und p_z). Die *p-Orbitale* sind *hantelförmig* um den Atomkern geordnet in Richtung der x-, y- und z-Achse (Abb. 1/4). In Richtung der jeweiligen Achse ist das *p*-Orbital *rotationssymmetrisch.* Die drei *p*-Orbitale sind energetisch gleichwertig, sie stehen *senkrecht* aufeinander und jedes kann (wie in Kap. 1.6.3 erläutert) mit maximal zwei Elektronen besetzt werden. Die 3*p*- oder 4*p*-Orbitale haben ein ähnliches Aussehen, die größte Ladungsdichte liegt jedoch entsprechend weiter vom Atomkern entfernt.

Bei den *d*- und *f-Orbitalen* der höheren Schalen gibt es für die 5 bzw. 7 energetisch gleichwertigen Atomorbitale eine noch komplexere Raumerfüllung. Bei dieser Betrachtung ist verwirrend, dass sich die Orbitale bei größeren Atomen durchdringen und räumlich keine klare Trennung mehr möglich ist. Dies bedeutet, dass die Anschauung des Menschen, die sich am dreidimensionalen Raum orientiert, bei den Elementarteilchen für das Verständnis nicht ausreicht. Die Elektronen allerdings wissen in jedem Moment, wohin sie gehören.

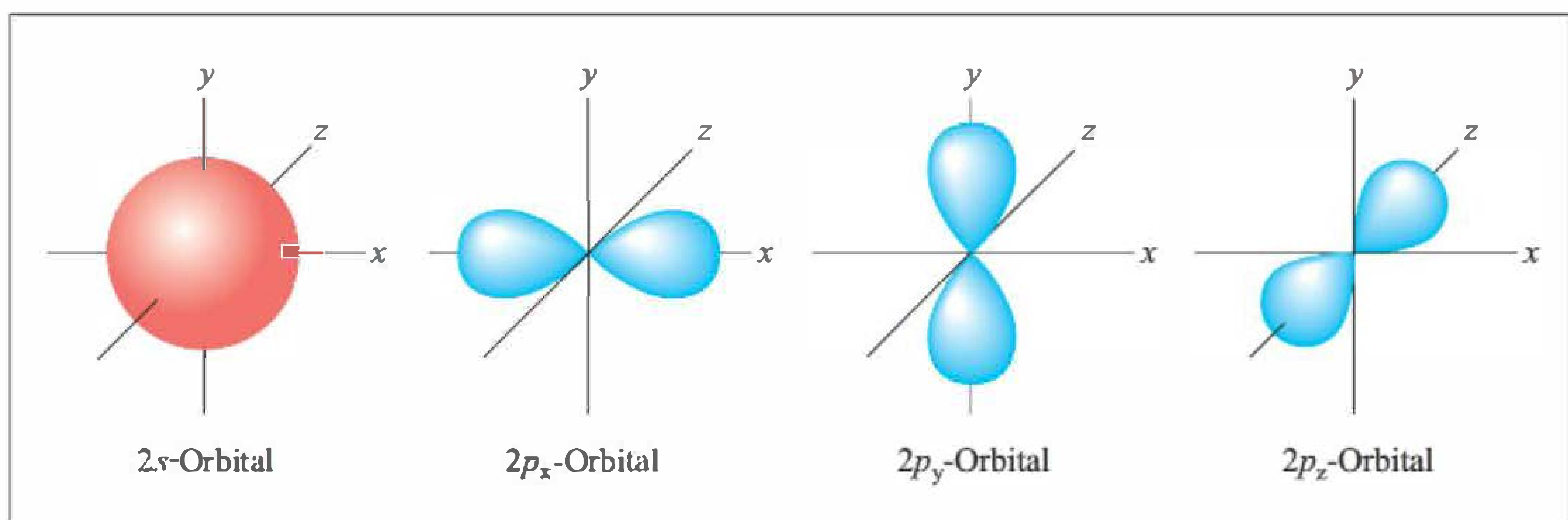


Abb. 1/4 Form und räumliche Anordnung des 2s-Orbitals und der 2*p*-Orbitale.



Warum ist Elektrosmog bedenklich?

Der Mensch besteht aus etwa 10^{27} Atomen, die in den Molekülen der Körpersubstanz eingebunden sind und die Grundlage bilden für alles, was den Menschen ausmacht: Wachstum, körperliche und geistige Tätigkeit, Gesundheit und Krankheit. Gehen wir von Atommodellen aus, dann wird der Körper mit seinen Zellen und Organen von Elektronenwolken gewebt und durch 10^{27} Atomkerne stabilisiert. Interessanterweise ist der Raum zwischen Atomkern und äußerer Atomgrenze im Wesentlichen leer. In ihm wirken die Elektronen, die nach bestimmten Regeln Orbitale besetzen und durch die ständigen Veränderungen, die der Stoffwechsel bewirkt, dem Menschen Impulse verleihen, denen ein permanenter „Ladungsfluss" zugrunde liegt.

Zur Verdeutlichung: In lebenden Zellen liegt an fast allen Membranen ein *elektrochemisches Potenzial* an, das durch den Transport von Elektronen, Protonen oder anderen geladenen Teilchen (Ionen) unter Aufwendung von Energie gebildet und aufrechterhalten wird. Das Potenzial im mV-Bereich unterliegt im Stoffwechsel Schwankungen, indem geladene Teilchen durch Kanäle in der Membran abfließen oder in die Zellen „gepumpt" werden. Dieser Ladungsfluss ist ein Charakteristikum lebender Zellen und kann z.B. an der inneren Mitochondrienmembran, wo die *Atmungskette* (☞ Kap. 9.13) und die *ATP-Synthase* lokalisiert sind, oder bei der Nervenreizleitung besonders gut beobachtet werden. Gehirnströme lassen sich in einem Elektroenzephalogramm (EEG) dokumentieren und dienen der Diagnose in der Neurologie.

Wird der menschliche Körper durch elektromagnetische Felder, die u. a. von Stromleitungen, Mobilfunkmasten oder Mobiltelefonen ausgehen, belastet, so liegt es angesichts der elektrochemischen Situation im Körper nahe, dass diese Belastung auf Dauer nicht ohne gesundheitliche Folgen bleibt. Die Menschen reagieren auf diesen sog. Elektrosmog sehr unterschiedlich, deshalb werden die Gesundheitsrisiken kontrovers diskutiert. Man weiß heute, dass hormonelle und andere Regelmechanismen im menschlichen Körper gestört werden können, was bei einzelnen Menschen z.B. zu Kopfschmerzen oder Schlafstörungen, zu einer verminderten Spermienqualität oder auch zu Krebserkrankungen führen kann. Selbst das Bundesamt für Strahlenschutz gibt inzwischen Hinweise zum verantwortungsbewussten Gebrauch elektrischer Geräte heraus, wobei die Zielrichtung klar ist: Nähe meiden, nur bei Bedarf benutzen, nachts abschalten.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Abkürzungen oder Beispiele angeben können:

Proton – Elektron – Neutron – Atomkern – Elektronenhülle – Kernladungszahl – Ordnungszahl – Isotope – Nuklide – chemisches Element – relative Atommasse – Avogadro-Konstante – Mol – Elektronenschalen – Quantenzahlen – Elektronenkonfiguration – Valenzelektronen – Orbital – Elektrosmog.

Aufgaben

1. Wie viele *Elektronen* entsprechen der Masse eines Protons?
2. Wie viele *Atome* muss man etwa aneinanderreihen, um eine *Kette* von *1 m Länge* zu erhalten? Wie lang ist die Kette, wenn man alle Atome des menschlichen Körpers aneinanderreiht?
3. Was lässt sich der Abkürzung $^{31}_{15}P$ entnehmen?
   a) Wie heißt das *Element* und welche *Ordnungszahl* hat es?
   b) Wie lauten die Zahlenwerte für die *Kernladung*, die *Protonen*, die *Nucleonen*, die *Elektronen* und die *Masse*?
4. Was ist ein *chemisches Element*?
5. Warum sind die Atome $^{11}_{5}B$ und $^{11}_{6}C$ keine Isotope?
6. Was versteht man unter Isotopenhäufigkeit? Geben Sie zwei Beispiele! Nennen Sie ein Reinelement!

7. Ergänzen Sie die fehlenden Angaben:

Symbol	A	Z	Protonen	Neutronen	Elektronen
		6			
Na	23		11		
H	2				
Cl		17		18	
U			92	143	

8. Was sagen Sie zu einem Teilchen, das 9 Protonen, 10 Neutronen und 10 Elektronen aufweist?
9. Wodurch entsteht *Radioaktivität*?
10. Geben Sie die abgekürzte Schreibweise und die Namen der drei *Wasserstoffisotope* an! Welches Isotop ist *radioaktiv*?
11. Warum sind die mittleren Atommassen der Elemente keine *glatten* Zahlen?
12. Wie viele *Atome* enthält 1 mol festes *Magnesium*, wie viele 2 mol gasförmiges *Helium*? Wie viel Gramm entspricht die jeweilige Stoffmenge?
13. Wodurch werden die *chemischen Eigenschaften* eines Elementes bestimmt?
14. Mit wie vielen *Elektronen* können die *K*-, *L*- und *M*-Schale maximal besetzt werden?
15. Nennen Sie die vier *Quantenzahlen*, mit denen sich jedes Elektron in der Elektronenhülle eines Atoms beschreiben lässt! Gibt es Elektronen, die in *allen* Quantenzahlen übereinstimmen?
16. Geben Sie möglichst genau die *Elektronenkonfiguration* eines Kohlenstoff- und eines Natriumatoms an! Welches Elektron eines Natriumatoms ist am energiereichsten?
17. Was ist ein *Atomorbital*?
18. Worin gleichen und worin unterscheiden sich die *Elektronenkonfigurationen* von Sauerstoff und Stickstoff?
19. Ein 2*s*-Elektron soll auf ein leeres 2*p*-Niveau wechseln. Wird dazu Energie benötigt?
20. Ordnen Sie die folgenden Atomorbitale in der Reihenfolge ihrer Besetzung (beginnend mit dem energieärmsten) und geben Sie die maximal mögliche Besetzung mit Elektronen an!
    3*s*, 2*p*, 3*d*, 4*s*, 3*p*, 1*s*, 4*p*, 2*s*

KAPITEL

2 Periodensystem der Elemente

Orientierung

Die chemischen Elemente, die am Aufbau der Materie beteiligt sind, lassen sich wie auf einer Landkarte anordnen. Die Ordnung basiert auf den Eigenschaften der Atome, wobei die Anzahl der Protonen in Kombination mit dem Aufbau der Elektronenhülle eine Rolle spielen. Hinsichtlich dieser Merkmale sind alle Elemente verschieden, was in unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck kommt. Elemente, die auf dieser Landkarte nahe beieinanderstehen (z.B. Natrium und Kalium), ähneln sich in ihren Eigenschaften, bei größerer Entfernung voneinander (z.B. Natrium und Chlor) werden erhebliche Unterschiede sichtbar. Am Anfang benötigen Sie einen „Reiseführer", um sich auf der Landkarte der Elemente zurechtzufinden. Sobald Sie die innere Ordnung, die dem Periodensystem der Elemente zugrunde liegt, erkannt haben, wird die Landkarte zu einem wichtigen Hilfsmittel, um sich bei der Betrachtung der Materie zu orientieren und chemische Reaktionen zu verstehen.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Welches Ordnungsprinzip liegt dem Periodensystem zugrunde?
- Welche Bedeutung haben Perioden und Gruppen?
- Welche Elemente sind medizinisch wichtig und wo stehen sie im Periodensystem?
- Welchen Anteil haben bestimmte Elemente im menschlichen Körper?
- Was sind Radioisotope und welche Rolle spielen sie in der Diagnostik und Therapie?

2.1 Übersicht und Historisches

Man kennt heute 118 chemische Elemente (Ordnungszahlen 1 bis 118). Elemente bis zur Ordnungszahl 92 *(Uran)* kommen in der Natur vor. Elemente mit höheren Ordnungszahlen können nur künstlich, d.h. durch kernchemische Synthesen, in einem Atomreaktor oder Zyklotron „erbrütet" werden. Das Periodensystem hat also eine Obergrenze, die mit der Instabilität der größer werdenden Atomkerne zusammenhängt. Alle bekannten Isotope der Elemente ab der Ordnungszahl 83 sind *radioaktiv*, zusätzlich die beiden Elemente 43 (Technetium, Tc) und 61 (Promethium, Pm), die es heute in der Natur nicht mehr gibt. Die schwache Radioaktivität des isotopenreinen Elements $_{83}Bi$ (Bismut) wurde erst 2003 entdeckt.

Die Elemente werden in einem Schema angeordnet, das man **Periodensystem** nennt. Früher war man der Meinung, dass mit steigender Ordnungszahl auch die Atommasse regelmäßig zunehme. Heute weiß man, dass es wegen der natürlichen Isotopenverteilung Ausnahmen gibt (siehe z.B. Tellur/Iod). Daher bestimmt nicht die Atommasse, sondern allein die Protonen- bzw. Elektronenzahl in den Atomen die Reihenfolge der Elemente und die Elektronenkonfiguration die Anordnung in Perioden und Gruppen.

L. Meyer und *D. Mendelejew* entdeckten 1869 die Ordnung der Elemente durch eingehendes Studium ihrer chemischen Eigenschaften. Ihre Beobachtungen zur Periodizität der Elemente waren so fundiert, dass sie sogar die Existenz bis dahin unbekannter Elemente vorhersagen konnten.

2.2 Beschreibung des Aufbaus

Periodensystem

Abbildung 2/1 zeigt das *Periodensystem der Elemente*. In jedem Kästchen stehen das *Elementsymbol* und darüber der *Name des Elementes*. Links unten an jedem Elementsymbol steht die *Ordnungszahl*, die der Kernladungszahl entspricht (☞ Kap. 1.2). Über dem Ele-

Hauptgruppen

Nebengruppen

	1 (IA)	2 (IIA)	3 (IIIB)	4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIIIB)	9 (VIIIB)	10 (VIIIB)	11 (IB)	12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18 (VIIIA)
1. Periode	1.0079 Wasserstoff 1H																	4.0026 Helium 2He
2. Periode	6.941 Lithium 3Li	9.0122 Beryllium 4Be											10.811 Bor 5B	12.011 Kohlenstoff 6C	14.007 Stickstoff 7N	15.9994 Sauerstoff 8O	18.998 Fluor 9F	20.180 Neon 10Ne
3. Periode	22.990 Natrium 11Na	24.305 Magnesium 12Mg											26.982 Aluminium 13Al	28.086 Silicium 14Si	30.974 Phosphor 15P	32.066 Schwefel 16S	35.453 Chlor 17Cl	39.948 Argon 18Ar
4. Periode	39.098 Kalium 19K	40.078 Calcium 20Ca	44.956 Scandium 21Sc	47.88 Titan 22Ti	50.942 Vanadium 23V	51.996 Chrom 24Cr	54.938 Mangan 25Mn	55.847 Eisen 26Fe	58.933 Cobalt 27Co	58.69 Nickel 28Ni	63.546 Kupfer 29Cu	65.39 Zink 30Zn	69.723 Gallium 31Ga	72.61 Germanium 32Ge	74.922 Arsen 33As	78.96 Selen 34Se	79.904 Brom 35Br	83.80 Krypton 36Kr
5. Periode	85.468 Rubidium 37Rb	87.62 Strontium 38Sr	88.906 Yttrium 39Y	91.224 Zirkonium 40Zr	92.906 Niob 41Nh	95.94 Molybdän 42Mo	98.906 Technetium 43Tc*	101.07 Ruthenium 44Ru	102.91 Rhodium 45Rh	106.42 Palladium 46Pd	107.87 Silber 47Ag	112.41 Cadmium 48Cd	114.82 Indium 49In	118.71 Zinn 50Sn	121.75 Antimon 51Sb	127.60 Tellur 52Te	126.90 Iod 53I	131.29 Xenon 54Xe
6. Periode	132.91 Caesium 55Cs	137.33 Barium 56Ba	57–71	178.49 Hafnium 72Hf	180.95 Tantal 73Ta	183.85 Wolfram 74W	186.21 Rhenium 75Re	190.2 Osmium 76Os	192.22 Iridium 77Ir	195.08 Platin 78Pt	196.97 Gold 79Au	200.59 Quecksilber 80Hg	204.38 Thallium 81Tl	207.2 Blei 82Pb	208.98 Bismut 83Bi*	208.98 Polonium 84Po*	209.99 Astat 85At*	222.02 Radon 86Rn*
7. Periode	223.02 Francium 87Fr*	226.03 Radium 88Ru*	89–103	261 Rutherfordium 104Rf*	262 Dubnium 105Db*	263 Seaborgium 106Sg*	Bohrium 107Bh*	Hassium 108Hs*	Meitnerium 109Mt*	Darmstadtium 110Ds*	Roentgenium 111Rg*	Copernicium 112Cp*	Nihonium 113Nh*	Flerovium 114Fl*	Moscovium 115Mc*	Livermorium 116Lv*	Tennessine 117Ts*	Oganesson 118Og*

Lanthanoide	138.91 Lanthan 57La	140.12 Cer 58Ce	140.91 Praseodym 59Pr	144.24 Neodym 60Nd	146.92 Promethium 61Pm*	150.36 Samarium 62Sm	151.97 Europium 63Eu	157.25 Gadolinium 64Gd	158.93 Terbium 65Tb	162.50 Dysprosium 66Dy	164.93 Holmium 67Ho	167.26 Erbium 68Er	168.93 Thulium 69Tm	173.04 Ytterbium 70Yb	174.97 Lutetium 71Lu
Actinoide	227.03 Actinium 89Ac*	232.04 Thorium 90Th*	231.04 Protactinium 91Pa*	238.03 Uran 92U*	237.05 Neptunium 93Np*	244.06 Plutonium 94Pu*	243.06 Americium 95Am*	247.07 Curium 96Cm*	247.07 Berkelium 97Bk*	251.08 Californium 98Cf*	252.08 Einsteinium 99Es*	257.10 Fermium 100Fm*	258.10 Mendelevium 101Md*	259.10 Nobelium 102No*	260.11 Lawrencium 103Lr*

* radioaktive Elemente; angegeben ist die Masse eines wichtigen Isotops (soweit bekannt)

Abb. 2/1 Periodensystem der Elemente. Angegeben sind in jedem Kästchen: Elementsymbol, Name, Ordnungszahl und mittlere Atommasse (Einheit u). Bei den Elementen mit * sind alle bekannten Isotope radioaktiv. Verwendet wurde die neue Nummerierung der Haupt- und Nebengruppen (1–18), die alte Nummerierung steht in Klammern. Alle *Hauptgruppenelemente* sind blau unterlegt, die *Edelgase* nur blassblau, um sie hervorzuheben. Alle *Nebengruppenelemente* sind rot unterlegt.

mentsymbol steht die *mittlere Atommasse* (☞ Kap. 1.5). In chemischen Formeln und Gleichungen finden nur die Elementsymbole Verwendung.

Die Elemente stehen in waagerechten Reihen, die Perioden heißen. Die Reihen eins bis sieben heißen 1. bis 7. Periode. Die senkrechten Reihen der Elemente nennt man Gruppen. Diese unterteilen sich in *Hauptgruppen* (1, 2, 13–18) und *Nebengruppen* (3–12). Zu den Nebengruppen gehören auch die je 14 Elemente der *Lanthanoide* und *Actinoide*, die dem Lanthan ($_{57}La$) bzw. Actinium ($_{89}Ac$) folgen. Früher gebräuchliche Gruppenbezeichnungen (römische Zahlen) sind im Periodensystem (Abb. 2/1) in Klammern angegeben. Einige der *Transactinoiden* mit der Ordnungszahl 113 bis 118 sind in ihrer Existenz erst jüngst anerkannt worden.

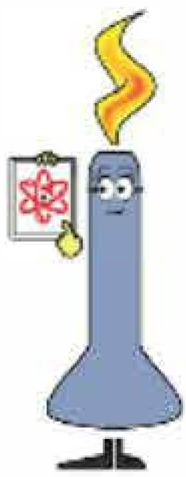
! Die waagerechten Reihen im Periodensystem heißen **Perioden**, die senkrechten Gruppen.

2.3 Elektronenkonfiguration als Wegweiser

Elektronenkonfiguration

Besetzung der Schalen. Unter Beachtung der Regeln für den Aufbau der Elektronenhülle (☞ Kap. 1.6) lässt sich für jedes Element die *Elektronenkonfiguration* angeben, wobei die Atomorbitale der einzelnen Schalen nach steigendem Energieinhalt besetzt werden.

- Die 1. Schale ist mit zwei *s*-Elektronen ($1s^2$) schon voll besetzt, entsprechend findet man in der ersten Periode nur die Elemente Wasserstoff (H) und Helium (He).
- Die 2. Schale vermag maximal acht Elektronen ($2s^2$ $2p^6$) aufzunehmen. Bei den Elementen der 2. Periode werden vom Lithium zum Neon die Orbitale der 2. Schale nacheinander mit Elektronen aufgefüllt.
- Die 3. Schale wird vom Natrium bis zum Argon zunächst mit bis zu acht Elektronen ($3s^2$ $3p^6$) besetzt (Elemente der 3. Periode).
- Jetzt erfolgt die Aufnahme von ein und zwei 4*s*-Elektronen in die 4. Schale (Elemente Kalium und Calcium), bevor die nächsten 10 Elektronen die noch freien *d*-Orbitale (maximal $3d^{10}$) der 3. Schale besetzen. Am Ende dieses Prozesses steht das Zink. Erst dann erfolgt die Ergänzung der 4. Schale bis zum Krypton ($4s^2$, $4p^6$). Insgesamt gehören 18 Elemente zur 4. Periode.



Dieses „Einschieben" von Elementen durch das Auffüllen innen liegender Schalen wiederholt sich in den höheren Perioden in ähnlicher Weise (Tab. 2/1). In der 6. und 7. Periode müssen zusätzlich die Lanthanoide (= seltene Erden) und die Actinoide eingeschoben werden, die durch die Auffüllung der 4*f*- und 5*f*-Orbitale (maximale Besetzung: $4f^{14}$ bzw. $5f^{14}$) gekennzeichnet sind, obwohl sich schon Elektronen in der 6. und 7. Schale befinden.

Darstellung der Reihenfolge. Die Elektronenkonfiguration mit ihrem gesetzmäßigen, wiederkehrenden Raster innerhalb der Perioden (Tab. 2/1) ist gewissermaßen der *quantenmechanische Wegweiser* durch das Periodensystem. Die Reihenfolge der Auffüllung der Orbitale ist beim Durchgang durch die Perioden (Tab. 2/1, links) schlecht zu merken. Dazu

Tab. 2/1 Reihenfolge bei der Auffüllung der Orbitale mit Elektronen: innerhalb der Perioden des Periodensystems (links)* und eine Hilfskonstruktion (rechts), um die Auffüllung der Orbitale leichter zu erinnern.

7. Periode	$7s^{1 \text{ bis } 2}$	$5f^{1 \text{ bis } 14}$	$6d^{1 \text{ bis } 10}$	$7p^{1 \text{ bis } 6}$	7s 7p
6. Periode	$6s^{1 \text{ bis } 2}$	$4f^{1 \text{ bis } 14}$	$5d^{1 \text{ bis } 10}$	$6p^{1 \text{ bis } 6}$	6s 6p 6d
5. Periode	$5s^{1 \text{ bis } 2}$	$4d^{1 \text{ bis } 10}$	$5p^{1 \text{ bis } 6}$		5s 5p 5d 5f
4. Periode	$4s^{1 \text{ bis } 2}$	$3d^{1 \text{ bis } 10}$	$4p^{1 \text{ bis } 6}$		4s 4p 4d 4f
3. Periode	$3s^{1 \text{ bis } 2}$	$3p^{1 \text{ bis } 6}$			3s 3p 3d
2. Periode	$2s^{1 \text{ bis } 2}$	$2p^{1 \text{ bis } 6}$			2s 2p
1. Periode	$1s^{1 \text{ bis } 2}$				1s

* Rot markiert sind die Energieniveaus der Nebengruppenelemente (Abb. 2/1).

2

gibt es in der rechten Spalte, von unten beginnend, eine Hilfe. Folgt man den schrägen blauen Pfeilen bei 1*s* beginnend jeweils bis zur Spitze und geht dann zum Anfang des nächsten Pfeils, so ergibt sich die Reihenfolge der Besetzung der Elektronenschalen. Auf 2*p*,3*s* folgen 3*p*,4*s*, bevor es mit 3*d* weitergeht. Die Perioden sind in Tab. 2/1 von unten nach oben angeordnet, um zu verdeutlichen, dass sich in der ersten Periode die energieärmsten Elektronen befinden und der Energieinhalt der folgenden Elektronen zunehmend größer wird.

2.4 Hauptgruppen- und Nebengruppenelemente

> **!** Elemente, die Elektronen in der äußeren Schale aufnehmen, bezeichnet man als **Hauptgruppenelemente**. Dies ist bei den Elementen der Gruppen 1, 2 sowie 13 – 18 der Fall (in Abb. 2/1 blau markiert).

Hauptgruppen

Hauptgruppen. Die Elemente *einer* Hauptgruppe stimmen in der Zahl ihrer *Valenzelektronen* überein. Die Elemente aus Gruppe 1 (Alkalimetalle) verfügeu über *ein* Valenzelektron, die aus Gruppe 2 (Erdalkalimetalle) über *zwei*, die aus Gruppe 13 über *drei* Valenzelektronen. Bei den Elementen der Gruppe 18 (Edelgase) sind es *acht* Valenzelektronen mit Ausnahme des Heliums, das nur zwei Valenzelektronen aufweist. Acht Valenzelektronen (s^2p^6) sind ein Oktett, das sich als eine besonders stabile Elektronenkonfiguration erweist *(Oktettregel)*. Bei den Elementen von Gruppe 13 bis 18 entspricht die zweite Ziffer in der Gruppennummer der Zahl der Valenzelektronen.

Oktett

Da die Valenzelektronen die chemischen Eigenschaften der Elemente bestimmen, liegt es nahe, dass die Elemente einer Hauptgruppe ähnliche Eigenschaften besitzen und sich damit deutlich von den Elementen auderer Hauptgruppen abgrenzen lassen. Zu dieser Schlussfolgerung sind wir über die Elektronenkonfiguration gelangt. Bei der Aufstellung des Periodensystems im Jahre 1869 wusste man jedoch noch nichts von Elektronen und Orbitalen, sondern hatte beobachtet, dass mit zunehmender Atommasse nach einer gewissen Anzahl von Elementen wieder eines mit ähnlichen Eigenschaften folgte. Diese *Periodizität* der Eigenschaften ist eug mit dem Aufbau der Elektronenschalen verknüpft.

> **!** Das Periodensystem entsteht durch Reihung der Elemente nach steigender Ordnungszahl und Zusammenfassung chemisch verwandter Elemente iu Gruppen.

Die Hauptgruppenelemente haben gemeinsame Eigenschaften, man kennzeichnet sie zusätzlich durch triviale Gruppennamen:

Gruppe 1 (Li, Na, K, Rb, Cs)	= *Alkalimetalle*	(1 Valenzelektron)
Gruppe 2 (Be, Mg, Ca usw.)	= *Erdalkalimetalle*	(2 Valenzelektronen)
Gruppe 13 (B, Al usw.)	= *Erdmetalle*	(3 Valenzelektronen)
Gruppe 14 (C, Si, Ge usw.)	= *Kohlenstoffgruppe*	(4 Valenzelektronen)
Gruppe 15 (N, P, As usw.)	= *Stickstoffgruppe*	(5 Valenzelektronen)
Gruppe 16 (O, S, Se usw.)	= *Chalkogene*	(6 Valenzelektronen)
Gruppe 17 (F, Cl, Br, I usw.)	= *Halogene*	(7 Valenzelektronen)
Gruppe 18 (He, Ne, Ar, Kr usw.)	= *Edelgase*	(8 Valenzelektronen, He: 2)

Nebengruppen

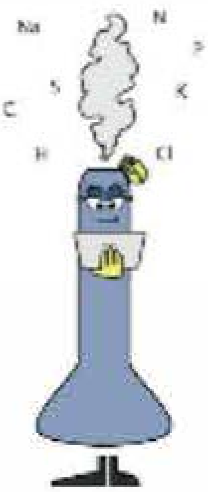
Nebengruppen. Bleibt die Zahl der Valenzelektronen gleich und werden der Ordnungszahl folgend von einem Element zum nächsten Elektronen in einer innen liegenden Schale hinzugefügt, kommt man zu *Nebengruppenelementen* (Gruppe 3 – 12). Alle Nebengruppenelemente sind *Metalle*. Sie besitzen in der Regel zwei Valenzelektronen (ab $4s^2$) und unterscheiden sich in der Elektronenzahl einer inneren Schale, was vergleichsweise kleine Änderungen in den chemischen Eigenschaften bewirkt. Die Nebengruppenelemente stehen in den Perioden zwischen den Hauptgruppenelementen, sie sind erkennbar Übergangselemente, genauer: *Übergangsmetalle*.

> **!** Alle Nebengruppenelemente sind Metalle (in Abb. 2/1 rot markiert).

Richtungsangaben. Da die Elemente im Periodensystem weltweit nach dem gleichen Schema angeordnet und aufgeschrieben werden (Abb. 2/1), ist es zulässig, von *links* und *rechts* sowie *oben* und *unten* zu sprechen. Links oben bedeutet z.B., dass man Elemente mit kleiner Ordnungszahl am Anfang einer Periode meint. Die folgenden Definitionen sind damit eindeutig.

> **!** *Hauptgruppenelemente:* Beim Durchlaufen einer Periode von links nach rechts werden äußere Schalen mit Elektronen aufgefüllt.
> *Nebengruppenelemente:* Beim Durchlaufen einer Periode von links nach rechts werden innere Schalen mit Elektronen aufgefüllt.

Zahlenordnung im Periodensystem. Durch das Periodensystem der Elemente wird eine Ordnung in die Materie gebracht. Greifen wir nochmals auf das Schalenmodell zurück, dann benötigt man eine bestimmte Anzahl Elemente, bis eine Schale mit Elektronen voll besetzt ist (Tab. 2/2). Bei den 118 bekannten Elementen ist dies nur bis zur 4. Schale gegeben. Ab der 5. Schale ist die Besetzung unvollständig, weil es keine Elemente gibt, deren Elektronen in der 5. Schale nach *5f* ein weiteres Energieniveau auffüllen. Bei der 6. und 7. Schale fällt die unvollständige Besetzung noch deutlicher ins Auge.



Zerlegt man die Gesamtzahl der Elektronen einer vollständigen Schale in einfache Zahlenfaktoren (Tab. 2/2, rechts), dann scheint sich ein Naturgesetz abzubilden. Innerhalb der Schalen fällt immer wieder die „Oktave" (2+6) auf, d.h., bei acht Valenzelektronen stößt man auf die wenig reaktiven Edelgase. Lediglich am Anfang folgt auf den hoch reaktiven Wasserstoff gleich das reaktionsträge Edelgas Helium, das mit zwei Valenzelektronen die Stabilität erreicht, die nachfolgend für eine Achterschale typisch ist (☞ Kap. 3).

Tab. 2/2 Zahlenordnung im Periodensystem der Elemente, abgeleitet aus der maximalen Besetzung der Elektronenschalen.

Schale	Maximale Besetzung der Orbitale mit $e^{\ominus}$ *s p d f*	Gesamtzahl der Elektronen einer Schale	Zerlegung der Gesamtzahl in Zahlenfaktoren
1. (K)	2	2	2 = 2 · 1 · 1
2. (L)	2 + 6	8	8 = 2 · 2 · 2
3. (M)	2 + 6 + 10	18	18 = 2 · 3 · 3
4. (N)	2 + 6 + 10 + 14	32	32 = 2 · 4 · 4
5. (O)	2 + 6 + 10 + 14	32 (unvollständig)	
6. (P)	2 + 6 + 10	18 (unvollständig)	
7. (Q)	2 + 6	8 (unvollständig)	
		Summe: 118 (= Zahl der bisher bekannten Elemente)	

Der Wasserstoff links oben auf der Landkarte des Periodensystems ist ein kosmisches Element. Seit dem Urknall ist er da und steht am Eingangstor der Materiebildung. Im weiteren Verlauf sind die anderen Elemente durch Kernfusion und Kernspaltung aus ihm hervorgegangen. Je weiter man auf der Landkarte nach unten kommt, desto schwerer, erdgebundener zeigen sich die Elemente, bis ein Punkt erreicht wird, von dem ab sie durch Aussendung von Strahlung zerfallen. Die für die Lebensprozesse neben Wasserstoff wichtigsten Elemente (C, N, O) finden sich in der Nähe des Eingangstores.

2.5 Biochemisch und medizinisch wichtige Elemente

Periodensystem des Lebens

Von den 80 stabilen Elementen des Periodensystems bilden etwa 20 die materielle Basis der Lebewesen auf der Erde. Sie beteiligen sich in der Regel nicht in elementarer Form an den Lebensprozessen, sondern als Bestandteil chemischer Verbindungen (Ausnahmen: Sauerstoff und Stickstoff in der Atmosphäre). Vereinfacht man das Periodensystem der Elemente zu einem „Periodensystem des menschlichen Körpers“ (Abb. 2/2), fällt auf, dass die Mehrzahl der Lebenselemente in den ersten vier Perioden bis zum Zink ($_{30}$Zn) angesiedelt ist. Mit weiter ansteigender Ordnungszahl sind viele Elemente in Form ihrer wasserlöslichen Verbindungen starke Gifte, z.B. Barium (Ba), Quecksilber (Hg) oder Blei (Pb), und sie bedrohen das Leben durch die ab Element 83 hinzukommende Radioaktivität.

Hauptgruppen
Hauptgruppen
Nebengruppen
H
Li
Na Mg
K Ca V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn
Rb Sr Zr Mo Cd
Ba
C N O F
Si P S Cl
As Se Br
Sn I
Alkalimetalle
Erdalkalimetalle
Halogene
Edelgase

Abb. 2/2 Ausschnitt aus dem Periodensystem. Hauptgruppenelemente, die ca. 96% der menschlichen Körpermasse ausmachen; weitere wichtige Elemente und Spurenelemente; potenzielle Spurenelemente.

Chemische Evolution. Während der Evolution mussten lebensnotwendige Elemente zwei Bedingungen erfüllen: Verfügbarkeit in der Umwelt *(Bioverfügbarkeit)* und die Fähigkeit, Verbindungen zu bilden, die Lebensprozesse ermöglichen und fördern *(Struktur- und Stoffwechseldynamik)*.

Die Bioverfügbarkeit wird u. a. von dem Anteil der Elemente in der Biosphäre bestimmt und von der Tendenz, sich z.B. aus Mineralien mit Wasser herauszulösen. Schlecht verfügbar sind z. B. die in der Erdrinde sehr häufigen Elemente *Aluminium*, *Silicium* und *Titan*, die als wasserunlösliche Oxide vorkommen. Dagegen sind die gut wasserlöslichen Alkali- und Erdalkalisalze (z.B. NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$: *Natrium-*, *Kalium-*, *Magnesium-*, *Calciumchlorid*) gut verfügbar und für Stoffwechselprozesse sehr wichtig geworden.

Für die Struktur- und Stoffwechseldynamik kommt der spezifische Charakter einzelner Elemente zum Tragen, der am Anfang der Evolution noch nicht sichtbar war. Kohlenstoff z. B. ist in den Lebensprozessen durch kein anderes Element zu ersetzen (☞ Kap. 11.1.5). Er kommt aber, so wie er gebraucht wird, auf der Erde gar nicht vor. Sein Potenzial musste erst aus Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2) entwickelt werden.



Elementhäufigkeit im menschlichen Körper

Die am Aufbau des menschlichen Körpers beteiligten Hauptgruppenelemente zeigt Tabelle 2/3. Man muss dazu wissen, dass der Mensch zu etwa 60% aus Wasser besteht und die Körpersubstanz überwiegend organischer und nur zu 5% mineralischer Natur ist. Am häufigsten sind die Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Metalle in Form ihrer Kationen sind z.B. für die Osmoregulation der Zellen, für die Potenzialbildung an Membranen und für katalytische Prozesse unentbehrlich. Magnesium (als $Mg^{2\oplus}$) wird z.B. für Reaktionen benötigt, an denen energiereiche Nucleosidtriphosphate (z.B. ATP) beteiligt sind (☞ Kap. 17.4). Calcium (als $Ca^{2\oplus}$) ist ein wichtiger sekundärer Botenstoff in der Zelle. Natrium($Na^{\oplus}$)- und Kalium($K^{\oplus}$)-Kanäle spielen für den Ionentransport und bei der Nervenreizleitung eine wichtige Rolle. Phosphor taucht in den Phosphaten auf, die als Salze gelöst oder z. B. im ATP, in der DNA oder in den Phospholipiden gebunden vorliegen.

Tab. 2/3 Massenanteil wichtiger Hauptgruppenelemente im menschlichen Körper.

Element	Symbol	Anteil in %	Element	Symbol	Anteil in %
Sauerstoff	O	61	Schwefel	S	0,2
Kohlenstoff	C	23	Kalium	K	0,2
Wasserstoff	H	10	Natrium	Na	0,14
Stickstoff	N	2,6	Chlor	Cl	0,12
Calcium	Ca	1,4	Magnesium	Mg	0,03
Phosphor	P	1,1	Andere		0,21

Spurenelemente

Spurenelemente. Die wichtigsten, lebensnotwendigen Nebengruppenelemente folgen im Periodensystem dem Calcium (Abb. 2/2). Sie müssen regelmäßig mit der Nahrung bzw. mit dem Trinkwasser aufgenommen werden und entfalten ihre Bedeutung niemals als Elemente, sondern als Ionen, die z.B. Bestandteil eines Metallkomplexes sind (☞ Kap. 10.6). Da die pro Tag benötigte Menge vergleichsweise gering ist, spricht man von *Spurenelementen*. Sie haben für die Aufrechterhaltung der Lebensfunktionen eine ähnliche Bedeutung wie *Vitamine*, sie sind für den Menschen essentiell. Zu den Spurenelementen gehören auch die Hauptgruppenelemente *Fluor*, *Iod* und *Selen*.

Tab. 2/4 Biochemisch wichtige Nebengruppenelemente (Gesamtmasse im Körper eines 70 kg schweren Erwachsenen).

Element	Symbol	Gesamtmasse	Aufgabe
Eisen	Fe	4–5 g	Elektronentransport in der Atmungskette, O_2-Transport durch Hämoglobin, Bestandteil von über 500 Proteinen.
Zink	Zn	1,4–2,6 g	Essentiell für Wachstum, Reifung, Kohlenhydrat- und Proteinstoffwechsel, Bestandteil von über 80 Enzymen.
Kupfer	Cu	75–100 mg	Bestandteil vieler Oxidasen, u. a. in der Atmungskette.
Mangan	Mn	10–40 mg	Bestandteil verschiedener Enzyme, z. B. Arginase, Pyruvatcarboxylase, Glykosyltransferase.
Molybdän	Mo	5–9 mg	Bestandteil des Molybdopterin-Cofaktors verschiedener Oxidasen.
Cobalt	CO	1–1,6 mg	Bestandteil von Vitamin B_{12}.

Neben den Spurenelementen mit bekannter Funktion gibt es überraschend viele andere Elemente, die sich im Körper des Menschen nachweisen lassen, deren Bedeutung jedoch unklar ist (Tab. 2/5). Hier besteht ein erheblicher Forschungsbedarf und man muss mit

Überraschungen rechnen. Chrom z.B. wurde lange Zeit wegen einer Wirkung im Zuckerstoffwechsel als essentiell eingestuft. Diese Wirkung ließ sich jedoch nicht bestätigen. Bemerkenswert ist, dass Tab. 2/5 Elemente enthält, die toxikologisch bedenklich sind (z.B. Ba, Sn, Ni, Cd). Ob deren Existenz auf Umweltbelastungen zurückzuführen ist, ob der Mensch auch bei gesunder Ernährung diese Elemente schon immer aufgenommen hat oder ob sie für den normalen Stoffwechsel doch essentiell sind, bleibt zu klären.

Tab. 2/5 Haupt- und Nebengruppenelemente, für die im Stoffwechsel des Menschen kein elementspezifischer Bindungspartner bekannt ist und die deshalb *nicht* als Spurenelemente eingestuft werden (ungefähre Gesamtmasse im Körper eines 80 kg schweren Erwachsenen).

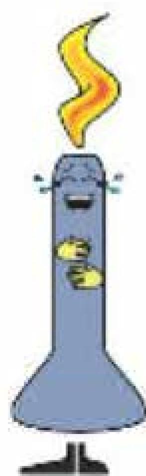
Element	Symbol	Gesamtmasse	Element	Symbol	Gesamtmasse
Lithium	Li	2–3 mg	Brom	Br	200 mg
Rubidium	Rb	37 mg	Vanadium	V	2–3 mg
Strontium	Sr	400 mg	Chrom	Cr	1 mg
Barium	Ba	24 mg	Nickel	Ni	8 mg
Silicium	Si	21 000 mg	Zirkonium	Zr	4 mg
Zinn	Sn	16 mg	Cadmium	Cd	56 mg
Arsen	As	Spuren			



Vom Zusammenwirken der Elemente

Die Landkarte des Periodensystems weist in Bezug auf den Menschen Lücken auf (Abb. 2/2). Nur 20 Elemente sind nachweislich essentiell (Tab. 2/3 und 2/4), bei 13 weiteren ist die Bedeutung unklar (Tab. 2/5), weil die elementspezifischen Bindungspartner bislang nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Werfen wir einen Blick auf andere Lebensformen wie Mikroorganismen, Pflanzen oder wirbellose Tiere, so muss man das Periodensystem des Lebens an diese jeweils anpassen. Vanadium, Nickel, Silicium und Brom sind bei anderen Lebensformen nachweislich essentiell. Mit anderen Worten: Das Leben auf der Erde ist hinsichtlich der Nutzung verschiedener Basiselemente (Tab. 2/3) gleich, aber in der Feinregulierung durch Spurenelemente (Tab. 2/4 und 2/5) verschieden, d.h. umfassender aufgestellt, als es sich aus Abb. 2/2 für den Menschen ergibt.

Wir wissen heute, dass Mikroorganismen die Urform des Lebens auf der Erde darstellen. Sie sind die Meister des Stoffwechsels und können mit der Materie der Lithosphäre besser umgehen als der Mensch. Die Landkarte des Periodensystems für das Mikrobiom der Erde wird wesentlich weniger Lücken aufweisen als das für den Menschen (Abb. 2/2).



Wir wissen heute auch, dass jeder Mensch über ein eigenes Mikrobiom verfügt, von dessen Qualität sein Wohlbefinden und seine Gesundheit abhängen. Über 98 % von mehr als 100 Billionen (10^{14}) Bakterien mit einer Gesamtmasse von 1–2 kg leben im Darm. Unser Mikrobiom dient uns in einer Symbiose und bei der Frage, welche Spurenelemente es benötigt, breitet sich oft Ratlosigkeit aus. Das humane Mikrobiom steht mit dem Mikrobiom der Erde in Verbindung und es darf vermutet werden, dass die Lücken in der Landkarte des Periodensystems für den Menschen (Abb. 2/2) einen Mangel an Erkenntnis widerspiegeln. Um die Wirkung von Spurenelementen aufzuspüren, muss man die Nachweismethoden in Richtung „Ultraspurenelemente" verfeinern, wohl wissend, dass selbst ein fmol (femtomol) eines Salzes z.B. immer noch 10^8 Kationen bzw. Anionen freisetzt, reichlich genug, um irgendwo anzudocken. Diese Vorgehensweise könnte ein Ansatz sein, die Elemente hinsichtlich ihrer Bedeutung für das Leben auf der Erde neu anzusehen und daraus Erkenntnisse für die Beurteilung von Gesundheit bzw. die Behandlung von Krankheiten zu ziehen.

2.6 Radioisotope

Radioaktivität

Radioaktivität. Bestimmte oder alle Isotope eines Elements enthalten instabile Atomkerne, die ohne äußeres Zutun unter Aussendung von Strahlung zerfallen. Diese Isotope sind *radioaktiv*. Der Kernzerfall wurde 1896 von *Becquerel* entdeckt. 1898 isolierte *Marie Curie* in mühevoller Arbeit geringe Mengen des radioaktiven Elements Radium. Leider hat der Mensch kein Organ, mit dem er radioaktive Strahlung wahrnehmen kann. Ein Zuviel an Strahlung wird oft erst sichtbar, wenn es zu spät ist.

Radioisotope können vier verschiedene Arten von Strahlen aussenden:

Strahlenarten

1. α-Strahlen, die aus positiv geladenen Heliumkernen ($^{4}_{2}He^{2\oplus}$) bestehen.
2. $\beta^{\ominus}$-**Strahlen**, die aus Elektronen ($e^{\ominus}$) bestehen. Sie kommen aus dem Atomkern durch den Zerfall eines Neutrons in ein Proton und ein Elektron ($n \longrightarrow p^{\oplus} + e^{\ominus}$).
3. $\beta^{\oplus}$-**Strahlen**, die aus Positronen ($e^{\oplus}$) bestehen (☞ Kap. 1.1) Sie werden von künstlich hergestellten radioaktiven Elementen emittiert (z.B. ^{11}C, ^{13}N, ^{15}O, ^{18}F oder ^{68}Ga). Sie kommen aus einem Proton, das zum Neutron wird ($p^{\oplus} \longrightarrow n + e^{\oplus}$).
4. γ-Strahlen, eine häufig energiereiche elektromagnetische Strahlung.

Reichweite und Durchdringungsfähigkeit nehmen in der Reihenfolge $\alpha \longrightarrow \beta \longrightarrow \gamma$ zu. Die Energie der Strahlung ist sehr unterschiedlich, man unterscheidet *„harte"* und *„weiche"* Strahlung. α- und $\beta^{\ominus}$-Strahlen sind besonders gefährlich, wenn sie in den Körper eindringen und auf ihrem Weg Gewebe schädigen. Positronen ($e^{\oplus}$) sind weniger gefährlich. Sie stoßen auf ihrem Weg durch das Gewebe mit Elektronen ($e^{\ominus}$) anderer Atome zusammen und löschen sich gegenseitig unter Aussendung einer langwelligen γ-Strahlung aus.


Je energiereicher die Strahlung, die von Radioisotopen ausgeht, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich Biomoleküle in ihrer Struktur und Funktion irreversibel verändern.

Halbwertszeit

Halbwertszeit. Radioisotope haben eine begrenzte Lebensdauer. Man definiert die *Halbwertszeit* ($t_{1/2}$) als diejenige Zeit, in der die Hälfte einer bestimmten Zahl radioaktiver Atome zerfallen ist. Dies bedeutet, wenn ein Radioisotop eine Halbwertszeit von 1 Jahr hat, dass von 1000 Atomen dieses Elementes nach 1 Jahr noch 500 vorhanden sind, nach 2 Jahren noch 250, nach 3 Jahren noch 125 usw. Die Abnahme der Atome folgt einer *e*-Funktion (☞ Kap. 12.2.1). Mit Hilfe der Halbwertszeit kann man eine Vorstellung gewinnen, welche Lebensdauer radioaktives Material hat, bis seine Strahlung keine Gefährdung mehr darstellt. Die Halbwertszeit einzelner Radioisotope lässt sich nicht vorhersagen, die Werte differieren von wenigen Sekunden bis zum Alter der Erde (^{238}U).

Radioisotope

Im Periodensystem (Abb. 2/1) sind Elemente, bei denen alle natürlich vorkommenden Isotope radioaktiv sind, mit einem Stern markiert. Gemäß den Halbwertszeiten von *Radium* und *Radon* (Tab. 2/6) dürfte es diese Elemente auf der Erde nicht mehr geben. Sie werden jedoch beim Zerfall des langlebigen ^{238}Urans in einer sehr komplexen Zerfallsreihe ständig nachgebildet.


Spaltung oder Fusion?

Bei der Spaltung von schweren Atomkernen wird wesentlich mehr Energie frei als bei chemischen Reaktionen, die nur zu Veränderungen in der Elektronenhülle der Atome führen. In *Kernreaktoren* wird z.B. das aus natürlichem Uran angereicherte Isotop $^{235}_{92}U$ verwendet. Durch langsame Neutronen wird es in Elemente mit kleinerer Ordnungszahl gespalten.

Beispiel: $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{90}_{36}Kr + ^{144}_{56}Ba + 2\,^{1}_{0}n$ + Energie

Kernspaltung

Bei der *Kernspaltung* entstehen pro Uranatom mehr Neutronen als man für die weitere Spaltung benötigt. Ohne eine wirksame Neutronenkontrolle kommt es zur Kettenreaktion, d.h. zur Explosion (Atombombe). Die bei der Kernspaltung in einem Atomreaktor entstehende Wärmeenergie wird abgeleitet und mittels Dampfturbinen zur Stromerzeugung genutzt. 1 g $^{235}_{92}U$ liefert so viel Energie wie ca. 2,7 t Steinkohle bei der Verbrennung.

Probleme bei der Nutzung der Kernenergie sind die Beschaffung von spaltbarem Material und die Tatsache, dass die Spaltprodukte radioaktiv sind und irgendwo über Jahrzehnte und Jahrhunderte (je nach Halbwertszeit) gelagert werden müssen.

Kernfusion

Bei der Kernfusion werden zwei leichte Atomkerne zu einem größeren verschmolzen, z.B. kann aus Wasserstoff Helium entstehen, ein Prozess, der in der Sonne abläuft. Die freigesetzte Energie pro Gramm Brennstoff ist bei der Fusion etwa viermal größer als bei der Kernspaltung. Um Atomkerne zu verschmelzen, werden hohe Temperaturen (10^8 K) benötigt. Aus Wasserstoff entsteht dabei ein sog. *Plasma* gasförmiger Protonen und Elektronen, die durch elektromagnetische Felder zusammengehalten werden müssen. Das Problem dieser *thermonuklearen Reaktion* auf der Erde liegt darin, die Energie aus dem Reaktionszentrum geordnet abzuleiten, andernfalls explodiert das System (Wasserstoffbombe). Es gibt kein Material, das den hohen Temperaturen standhält. Außerdem entsteht bei der Kernfusion viel Strahlung, die die Umgebung belastet, d.h. „ansteckende“ Wirkung auf Atome anderer Elemente hat, die normalerweise nicht radioaktiv sind.

Radioisotope. Von den Elementen mit kleinerer Ordnungszahl existieren nebeneinander stabile und instabile radioaktive Isotope (Beispiele Tab. 1/3). Besprochen werden sollen die Radioisotope $^{3}_{1}H$ (Tritium) und $^{14}_{6}C$, die beide in kleinen Mengen unter der Einwirkung von *Neutronen* (Bestandteil der Höhenstrahlung) aus Stickstoff ($^{14}_{7}N$) hervorgehen und zur natürlichen Radioaktivität beitragen.



$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C^{*} + ^{1}_{1}H$$



$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{12}_{6}C + ^{3}_{1}H^{*}$$

Tracer-Methoden

Tritium und $^{14}_{6}C$ werden in der biochemischen und medizinischen Forschung verwendet, z.B. um dem Weg nachzuspüren, den bestimmte Moleküle (Arzneistoffe, Biosynthese-Vorläufer, Agrarchemikalien) im Stoffwechsel von Mensch, Tier und Pflanze oder im Erdboden nehmen *(Tracer-Methoden)*. Dazu ersetzt man in einem organischen Molekül einen Teil der stabilen Isotope $^{12}_{6}C$ bzw. $^{1}_{1}H$ durch die Radioisotope $^{3}_{1}H$ bzw. $^{14}_{6}C$; das Molekül ist dann radioaktiv markiert. Die Enzyme des Stoffwechsels können in der Regel nicht zwischen den Isotopen eines Elementes unterscheiden. So lässt sich der Weg markierter Moleküle in bestimmte Organe durch Messung der Radioaktivität verfolgen.

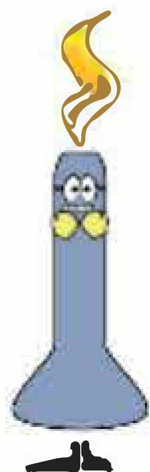
In der lebenden Pflanze z.B. ist der Anteil von ^{14}C im Zellmaterial durch die ständige Aufnahme von ^{14}C-haltigem CO_2 aus der Luft konstant. Stirbt die Pflanze ab, nimmt der Anteil ^{14}C entsprechend der Halbwertszeit von ^{14}C (5730 Jahre) ab ($^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + e^{\ominus}$). Durch Messung der aktuellen Radioaktivität von fossilem biologischem Material kann damit das Alter solcher Proben bis zu mehrere tausend Jahre zurück bestimmt werden *(Radiocarbon-Methode)*.

Neben den natürlichen Radioisotopen gibt es zahlreiche künstliche, die durch kernchemische Synthesen hergestellt werden und in der *medizinischen Diagnostik* eine bedeutende Rolle spielen (Tab. 2/6). Das verwendete Radioisotop erreicht als Teil einer chemischen Verbindung *(Radiopharmakon)* bestimmte Gewebe oder Zielorgane, so dass krankhafte Veränderungen aufgrund der ausgesandten Strahlung sichtbar gemacht werden können (Abb. 2/3). Solche nuklearmedizinischen Untersuchungen bezeichnet man als Szintigraphie. Um die Strahlenbelastung für den Patienten niedrig zu halten, sollten die verwendeten Radioisotope eine kurze Halbwertszeit haben und möglichst weiche Strahlung aussenden.

Folgende bildgebende *In-vivo*-Verfahren sind diagnostisch im Einsatz:

1. Untersuchung der Schilddrüsenfunktion durch die Verabreichung von ^{131}I oder anderen Iod-Isotopen *(Schilddrüsen-Szintigraphie)*.
2. Lokalisierung von Metastasen im Knochengewebe oder an Organen mit Hilfe von ^{99m}Tc (Technetium-Szintigraphie). Das metastabile (m) Technetium wird aus radioaktivem ^{99}Molybdän in einem speziellen „Generator“ gebildet und vom Molybdän vor der Verwendung abgetrennt. ^{99m}Tc geht innerhalb von Stunden unter Aussendung von γ-Strahlen in das energieärmere, längerlebige ^{99}Tc über, das als weicher $\beta^{\ominus}$-Strahler nicht mehr gefährlich ist.

3. *Positronen-Emissions-Tomographie* (PET) mit Hilfe von Radiopharmaka, die $\beta^{\oplus}$-Strahlung aussenden (z. B. ^{18}F oder ^{68}Ga). Auf diese Weise kann die physiologische und biochemische Funktion von Geweben und Organen z. B. in der Onkologie, Neurologie oder Kardiologie erfasst werden, es entstehen dabei keine morphologischen Abbildungen.



Tab. 2/6 Einige biochemisch und medizinisch wichtige Radioisotope und deren Anwendung.

Isotop	$t_{1/2}$	Strahlung	Zerfall	Anwendung
Tritium	12,3 a	$\beta^{\ominus}$	$^{3}_{1}H \rightarrow ^{3}_{2}He$	Tracer
Kohlenstoff-14	5730 a	$\beta^{\ominus}$	$^{14}_{6}C \rightarrow ^{14}_{7}N$	Tracer
Fluor-18	110 min	$\beta^{\oplus}$	$^{18}_{9}F \rightarrow ^{18}_{8}O$	Diagnose (PET)
Phosphor-32	14,3 d	$\beta^{\ominus}$	$^{32}_{15}P \rightarrow ^{32}_{16}S$	Diagnose, Strahlentherapie
Schwefel-35	87 d	$\beta^{\ominus}$	$^{35}_{16}S \rightarrow ^{35}_{17}Cl$	Tracer, Strahlentherapie
Cobalt-60	6,2 a	$\beta^{\ominus}$, γ	$^{60}_{27}Co \rightarrow ^{60}_{28}Ni$	Strahlentherapie
Gallium-68	68 min	$\beta^{\oplus}$	$^{68}_{31}Ga \rightarrow ^{68}_{30}Zn$	Diagnose (PET)
Rubidium-82	1,3 min	$\beta^{\oplus}$	$^{82}_{37}Rb \rightarrow ^{82}_{36}Kr$	Diagnose am Herzen (PET)
Strontium-89	50,5 d	$\beta^{\ominus}$	$^{89}_{38}Sr \rightarrow ^{90}_{39}Y$	Strahlentherapie (palliativ)
Yttrium-90	64 h	$\beta^{\ominus}$	$^{90}_{39}Y \rightarrow ^{90}_{40}Zr$	Strahlentherapie
Technetium-99m	6 h	γ	$^{99m}_{43}Tc \rightarrow ^{99}_{43}Tc$	Diagnose (Szintigraphie)
Iod-123	13,2 h	$\beta^{\oplus}$, γ	$^{123}_{53}I \rightarrow ^{123}_{52}Te$	Radioiodtest (Schilddrüse)
Iod-125	59,4 d	γ	$^{125}_{53}I \rightarrow ^{125}_{52}Te$	Diagnose, Radioimmunoassay
Iod-131	8 d	$\beta^{\ominus}$, γ	$^{131}_{53}I \rightarrow ^{131}_{54}Xe$	Radiotherapie (Schilddrüse)
Radon-222	3,8 d	α	$^{222}_{86}Ra \rightarrow ^{218}_{84}Po$	Radonquellen (Kurbäder)
Radium-223	11,4 d	α	$^{223}_{88}Rn \rightarrow ^{219}_{86}Rn$	Strahlentherapie

a = Jahre, d = Tage, h = Stunden, min = Minuten

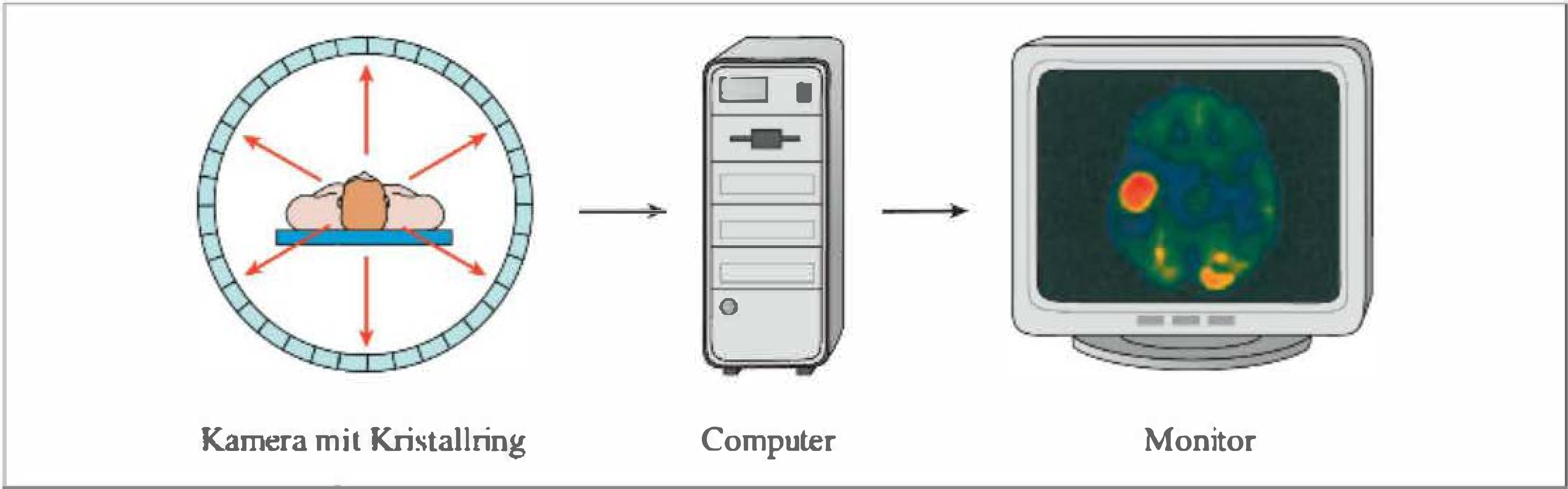


Abb. 2/3 Messplatz für die Aufnahme eines Szintigramms. Positronen-Emissions-Tomogramm (PET) nach Injektion von 2-Desoxy-2-^{18}fluor-D-glucose. Beobachtet wird ein Hirntumor (roter Fleck). [L106/T185]

Radioisotope in der Strahlentherapie

Zur Zerstörung von Krebsgewebe wird energiereiche Strahlung genutzt, die von bestimmten Radioisotopen (z.B. ^{32}P, ^{60}Co, ^{89}Sr, ^{223}Ra) ausgeht. Die Strahlungsquellen werden extern oder intern eingesetzt und sind gezielt auf den Tumor ausgerichtet. Diese Verfahren haben Nebenwirkungen, weil auch gesundes Gewebe geschädigt wird.

Ein spezielles Verfahren mit *interner* Strahlungsquelle ist die *Bor-Neutronen-Einfang-Therapie* (BNCT). Das stabile Isotop ^{10}B fängt leicht thermische Neutronen ein und zerfällt unter Abgabe von α-Strahlung in ^{7}Li. Die α-Strahlung hat eine Reichweite von etwa einem Zelldurchmesser und gibt dabei die ganze Energie ab, die Zellschäden verursacht. BNCT wird bei Gehirntumoren eingesetzt. Voraussetzung ist, dass vor der Behandlung genügend ^{10}B-Atome durch selektive Prozesse im Tumorgewebe angereichert worden sind, und zwar nur dort.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Abkürzungen oder Beispiele angeben können:
Periodensystem – Perioden – Hauptgruppen – Nebengruppen – Quantenzahlen – Elektronenkonfiguration – Valenzelektronen – Oktett – Übergangsmetalle – Periodensystem des Lebens – Spurenelemente – Radioisotope – Radioaktivität – Halbwertszeit – Szintigraphie.

Aufgaben

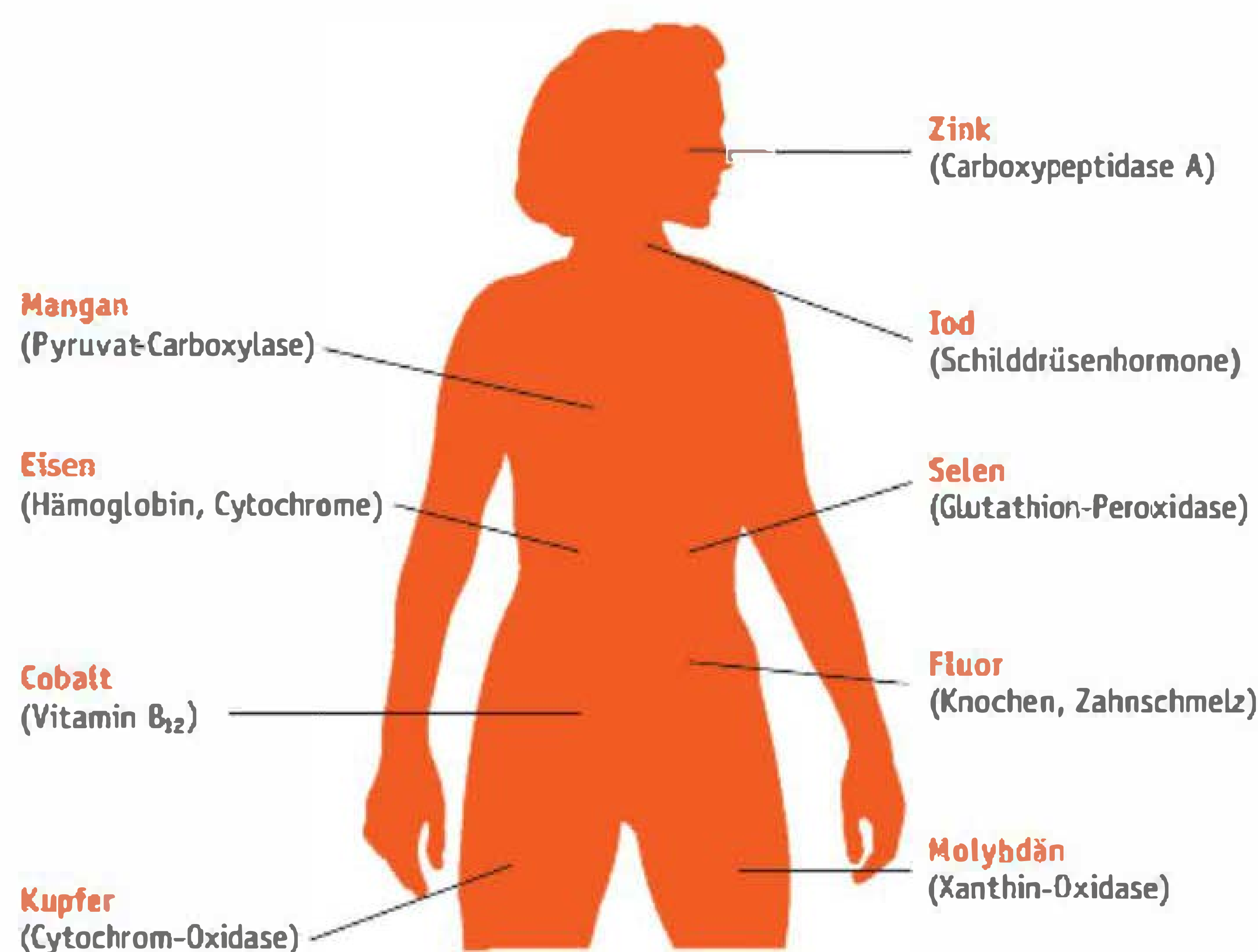
1. Wie viele *chemische Elemente* sind bekannt und wie viele davon kommen auf der Erde vor?
2. Wie ist das *Periodensystem* aufgebaut?
3. Wodurch bestimmt sich die Reihenfolge, in der die *Orbitale* der Elemente mit *Elektronen* aufgefüllt werden? Geben Sie diese Reihenfolge bis zur 4. Periode (einschließlich) an.
4. Wie viele Valenzelektronen besitzen Mg, S, P, I? Welchen Namen haben die Elemente? Zu welcher Gruppe im Periodensystem gehören sie?
5. Was sind *Nebengruppenelemente*? Nennen Sie fünf biochemisch wichtige Nebengruppenelemente! Wie viele *Valenzelektronen* haben die Nebengruppenelemente in der Regel? Welche Eigenschaft haben sie gemeinsam?
6. Wie viele Elemente enthält das *„Periodensystem des menschlichen Körpers“* ungefähr?
7. Welche *vier* Elemente haben im menschlichen Körper den größten Massenanteil?
8. Welche *vier Hauptgruppenelemente* aus den Gruppen 1 und 2 sind biochemisch von herausragender Bedeutung?
9. Welches *Nebengruppenelement* hat den größten Massenanteil im menschlichen Körper? Wo spielt es eine Rolle? Welche Elektronenkonfiguration hat es?
10. Was sind *Spurenelemente*? Nennen Sie zwei Metalle und zwei Nichtmetalle! Wie kommen sie vor?
11. Nennen Sie drei Elemente, die selbst oder in Form ihrer Verbindungen *toxisch* sind!
12. Was sind *Radioisotope* und wofür werden sie in der Medizin verwendet? Nennen Sie drei Beispiele!
13. Nennen Sie je ein Radioisotop der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Iod. Verwenden Sie die $^{A}_{Z}M$-Schreibweise aus Kapitel 1.
14. Können *Enzyme* zwischen stabilen und radioaktiven Isotopen eines Elementes unterscheiden?
15. Was verbirgt sich hinter den Abkürzungen PET und BNCT?
16. Bei der PET kommen die Radionuklide $^{11}_{6}C$ und $^{18}_{9}F$ zum Einsatz. Welche Isotope entstehen beim Zerfall dieser Radionuklide durch Abgabe von Positronen?
17. Das Radioisotop $^{35}_{16}S$ zerfällt mit einer Halbwertszeit von 87 d zu $^{35}_{17}Cl$. Welche Strahlung sendet das Schwefelisotop aus?
18. Warum bergen die Herstellung, Anreicherung, Verwendung, Rückgewinnung und Lagerung von *Radioisotopen* ein *großes Gefahrenpotenzial* in sich?
19. Entscheiden Sie, welche der folgenden Aussagen zum Periodensystem bzw. zu den einzelnen Elementen richtig oder falsch sind.
    - 19.1 Das Ordnungsprinzip ist die mittlere Atommasse der Elemente.
    - 19.2 Die mittlere Atommasse eines Elements wird vom Anteil der enthaltenen Isotope bestimmt.
    - 19.3 Alle Elemente bis zur Ordnungszahl 92 (Uran) kommen in der Natur vor.
    - 19.4 Nur die Isotope der Elemente ab der Ordnungszahl 92 (Uran) sind radioaktiv.
    - 19.5 Die waagerechten Reihen im Periodensystem heißen Perioden.

19.6 Beim Durchlaufen der Elemente der 2. Periode von links nach rechts wird die 2. Schale mit maximal acht Elektronen aufgefüllt.
19.7 Edelgase erhalten mit Ausnahme des Heliums acht Valenzelektronen.
19.8. Die Elektronenschalen der Elemente werden nacheinander vollständig mit Elektronen besetzt.
19.9 Atome der Nebengruppenelemente enthalten in der Regel zwei Valenzelektronen.
19.10 Alle Nebengruppenelemente sind Metalle.
19.11 Alle Hauptgruppenelemente sind Nichtmetalle.
19.12 Im Periodensystem gibt es mehr Metalle als Nichtmetalle.
19.13 Elemente der 14. Hauptgruppe enthalten vier Valenzelektronen.
19.14 Von den 80 stabilen Elementen des Periodensystems sind nur etwa fünf für den Menschen notwendig und wichtig.
19.15 Im „Periodensystem des menschlichen Körpers" haben die meisten Elemente eine Ordnungszahl unter 30.

2

Bedeutung für den Menschen

Spurenelemente



KAPITEL

3 Grundtypen der chemischen Bindung

Orientierung

Atome eines Elements können sowohl miteinander als auch mit Atomen anderer Elemente zusammentreten. Dieses Wechselspiel des sich miteinander Verbindens und wieder Lösens liegt allen chemischen Prozessen zugrunde. Es geht in einem Chemiebuch darum, die Regeln für dieses Wechselspiel kennen zu lernen. Das, was die entstehenden Gebilde (Metalle, Salze, Moleküle) zusammenhält, bezeichnet man als *chemische Bindung*. Dabei prägt jedes Element der Materie seinen „Charakter" ein, der formal mit der Elektronenkonfiguration der Atome zusammenhängt. Den Qualitäten von Elementen in ihren Verbindungen nachzuspüren ist der Weg, um aus der Welt der Atome und Elementarteilchen wieder zu den wahrnehmbaren Eigenschaften in der Welt der Minerale und der Lebewesen zu gelangen.
Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Was sind Metalle, was Nichtmetalle?
- Wie entstehen Ionen und was sind Salze?
- Wie kommt es zur Atombindung und was sind Moleküle?
- Wie sehen die Dipolmoleküle von Wasser und Ammoniak aus?
- Welche Bindungen geben Kohlenstoffatome mit sich selbst und mit Atomen anderer Elemente ein?

3.1 Oktettregel

Für den Zusammenhalt von Atomen ist eine chemische Bindung erforderlich, von der es drei Grundtypen gibt: die metallische Bindung, die Ionenbindung und die Atombindung. Die Tendenz dazu, die eine oder andere Bindung einzugehen, hängt mit der Konfiguration der Valenzelektronen zusammen. Erreicht die Valenzschale eines Atoms durch die Bindung *Edelgaskonfiguration* mit acht Valenzelektronen (s^2p^6) wie im Neon, Argon oder Krypton bzw. mit zwei Valenzelektronen ($1s^2$) wie beim Helium, so ist die Anordnung *energetisch günstig* und damit stabil. Edelgasatome haben deshalb eine geringe Tendenz, miteinander oder mit Atomen anderer Elemente Bindungen einzugehen, Edelgase liegen atomar vor. Die Atome der meisten übrigen Elemente versuchen sich mit einem oder mehreren Bindungspartnern so zu arrangieren, dass möglichst die Edelgas-Konfiguration ($1s^2$ oder s^2p^6) auf der äußeren Schale erreicht wird.

Oktettregel

! **Oktettregel (Edelgasregel):** Die Atome der Elemente ab der 2. Periode sind bestrebt, beim Ausbilden einer chemischen Bindung acht Valenzelektronen um sich anzuordnen.

3.2 Metallische Bindung

Metall

Metalle. Vorzugsweise Atome von Elementen mit einem oder zwei Valenzelektronen können sich fest zusammenlagern, indem sich die Atome in Gittern anordnen und die Valenzelektronen so weit gelockert sind, dass sie sich zwischen den räumlich fixierten, positiv geladenen *Atomrümpfen* frei bewegen können. Die Elektronen sind gleichsam ein *„Elektronengas"*, sie gehören zu keinem einzelnen Atom mehr, sie sind *delokalisiert, leicht beweglich und halten als Elektronenwolke die positiv geladenen Atomrümpfe zusammen.* Derartige Atomverbände haben einen regelmäßigen Aufbau, bilden Kristalle, glänzen an der Oberfläche, besitzen eine gute Wärmeleitfähigkeit und leiten den elektrischen Strom. Elemente

Nichtmetall

mit solchen Eigenschaften heißen Metalle. Alle Elemente, die keine metallische Bindung eingehen, bezeichnet man als **Nichtmetalle.**

metallische Bindung

> **!** Die Anziehungskräfte, die zwischen Atomen durch delokalisierte Valenzelektronen zustande kommen, bezeichnet man als **metallische** Bindung.

Übergangsmetall

Metalle im Periodensystem. Im Periodensystem stehen die Metalle bevorzugt in den Hauptgruppen 1 und 2, und außerdem sind alle Elemente der Nebengruppen Metalle, was sich in dem Synonym **Übergangsmetalle** ausdrückt. Zwischen den Metallen und den Nichtmetallen gibt es sog. *Halbmetalle* wie z. B. Silicium oder Germanium.

Ein Blick auf das Periodensystem (Abb. 3/1) zeigt, wo man Metalle und Nichtmetalle findet. Innerhalb einzelner Hauptgruppen kann ein Wechsel der Eigenschaften eintreten. *Kohlenstoff* (Gruppe 14) ist ein Nichtmetall, *Silicium* und *Germanium* sind Halbmetalle, *Zinn* und *Blei* sind Metalle. Innerhalb einer Periode stehen links die Metalle (Alkali- und Erdalkalimetalle) und rechts die Nichtmetalle (*Sauerstoff/Schwefel*, *Halogene*, *Edelgase*). Anders ausgedrückt: Links unten im Periodensystem stehen typische Metalle (z.B. *Caesium*), rechts oben typische Nichtmetalle (z.B. *Fluor*).

> **!** Der *metallische Charakter* eines Elements nimmt innerhalb einer *Hauptgruppe* von oben nach unten *zu* und innerhalb einer *Periode* von links nach rechts *ab*.

Legierung

Legierungen. Mischt man verschiedene Metalle, z.B. durch Schmelzen und Wiederabkühlen, so bilden sich häufig Mischkristalle. Man bezeichnet solche Metallsysteme, die als Werkstoffe von großer Bedeutung sind, als **Legierungen**. Dies sind keine Verbindungen oder Stoffgemische, sondern sog. *intermetallische Phasen*. In Abhängigkeit von der Größe der Metallatome und der Anzahl der Valenzelektronen weisen manche Legierungen eine definierte Zusammensetzung auf. Sie liegen in bestimmten Kristallstrukturen vor, die anders sind als die der reinen Komponenten. So wird verständlich, dass sich die physika-

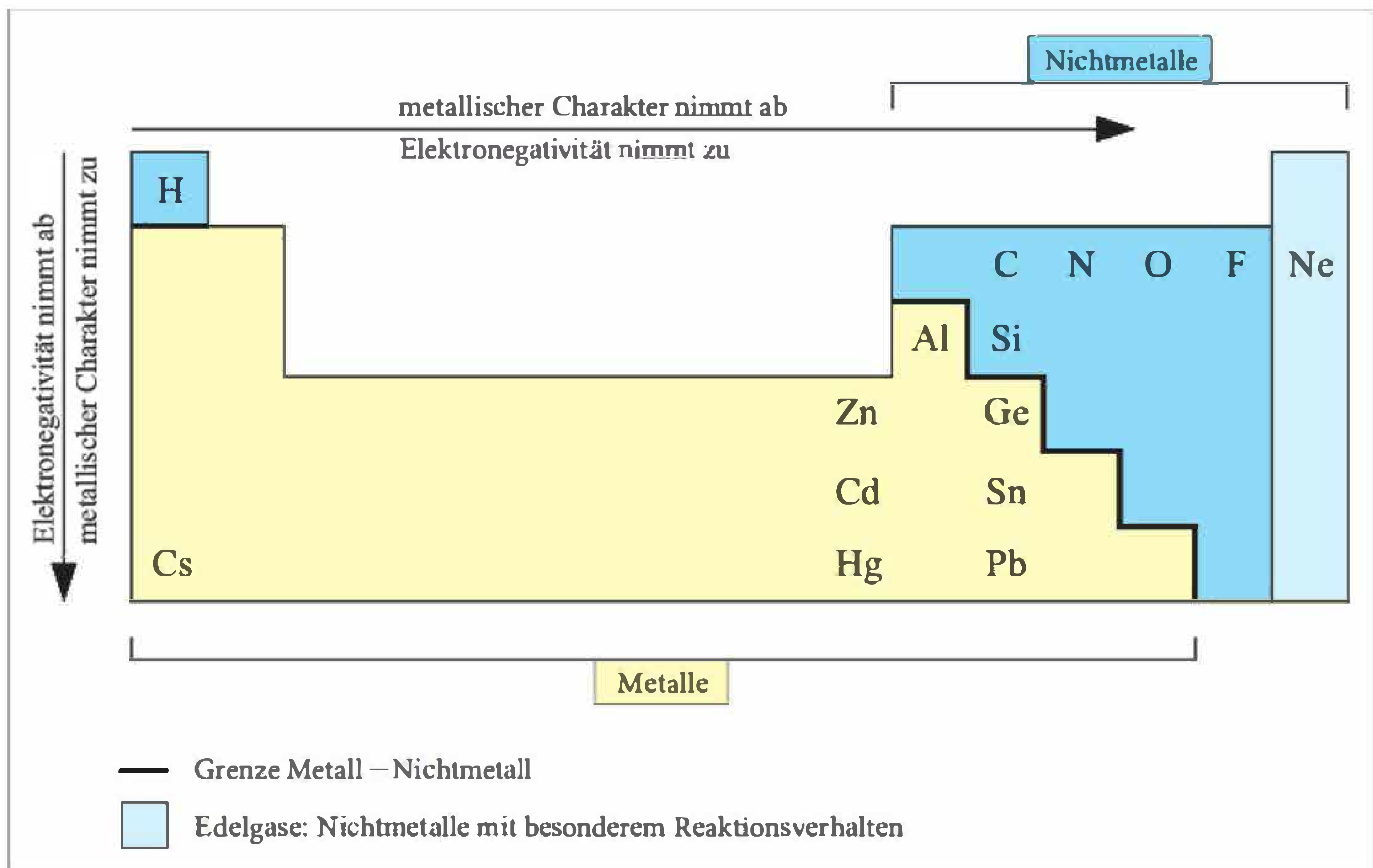
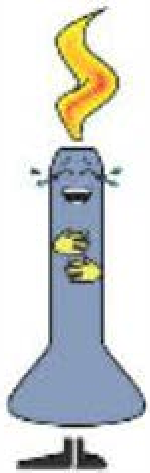


Abb. 3/1 Metalle und Nichtmetalle im Periodensystem. Änderung von Metallcharakter und Elektronegativität innerhalb der Perioden und Gruppen (beispielhaft Gruppe 14).

lischen Eigenschaften von Legierungen oft sehr stark von den Eigenschaften der reinen Metalle unterscheiden, z.B. durch eine veränderte *Leitfähigkeit* oder eine größere *Härte*. Aber auch die *Korrosionsbeständigkeit* kann sich erhöhen, wie z. B. beim Eisen durch Zulegieren von Chrom, Nickel oder Molybdän *(V2A-Stahl)*. Andere Beispiele für Legierungen sind *Bronze* (Cu/Sn), *Messing* (Cu/Zn) und *Neusilber* (Cu/Ni/Zn).

! Legierungen sind metallische Werkstoffe, die aus zwei oder mehr chemischen Elementen bestehen.

Für die Entwicklung der Menschheit spielten die Fähigkeit, Metalle zu gewinnen, und das Erlernen der Metallverarbeitung eine große Rolle, weil sich dies unmittelbar auf die Werkzeug- und Waffentechnik auswirkte. Die Bezeichnungen Bronze- und Eisenzeit für bestimmte Epochen deuten darauf hin.



Metalle als dentale Werkstoffe

In der Zahnmedizin werden Metalle für konservierende Zwecke, für den Zahnersatz und für Implantate verwendet (☞ Kap. 22.2). Voraussetzung ist, dass die eingesetzten Metalle keine giftigen Ionen freisetzen, d. h., sie müssen im biologischen Milieu sicher *(biokompatibel)* sein. Dies können Edelmetalle bzw. deren korrosionsfeste Legierungen gewährleisten, z. B. **Gold**, das wegen seiner geringen Härte mit Platin, Palladium, Silber und Kupfer legiert wird. Für die Zahnkonservierung größte Bedeutung hat immer noch das Silberamalgam. Intensives Verreiben von Quecksilber mit einem Metallpulver, das überwiegend Silber und kleine Teile Zinn, Zink und/oder Kupfer enthält, liefert ein plastisches Material, das nach kurzer Zeit fest wird. Beim Aushärten dehnt sich der Metallkörper etwas aus, wodurch ein fester Sitz im Zahn erreicht wird. Silberamalgam wird wegen der Gefahr chronischer Gesundheitsbelastungen kritisch gesehen und durch Keramik-Materialien, z.B. auf der Basis von *Porzellan* oder *Zirkonoxid* (ZrO_2), ersetzt (☞ Kap. 22.3).

Für Implantate hat sich das Titan als Werkstoff der Wahl durchgesetzt. Das Metall ist korrosionsbeständig, biokompatibel sowie für die Belastungen im Mund ausreichend fest. Hinzu kommen im Vergleich zu Gold eine geringere Wärmeleitfähigkeit und eine größere Röntgentransparenz. Für den Aufbau implantatgetragener Suprastrukturen kann Titan mit *Aufbrennkeramiken* verarbeitet werden, die den ästhetischen Anforderungen beim Zahnersatz Genüge tun.

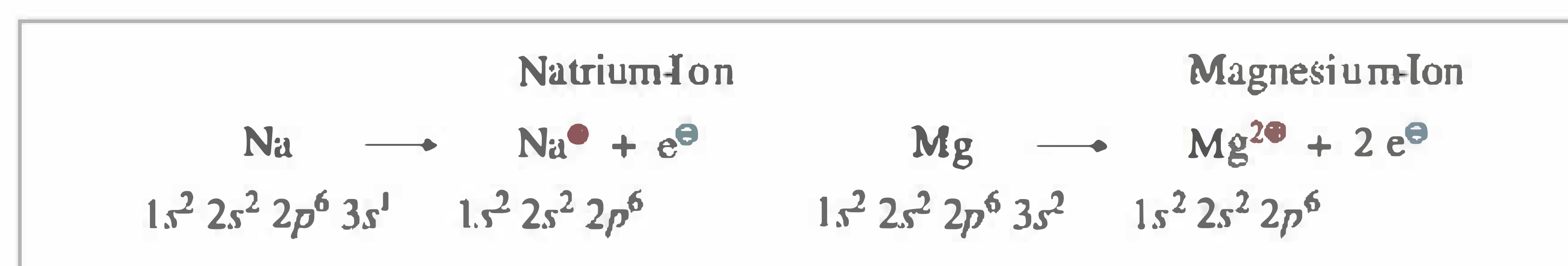
Eine Regel sollte allerdings Beachtung finden: Jeder Patient sollte nur ein Metall im Mund haben. Bei verschiedenen Metallen besteht die Gefahr, dass sich unter Einwirkung des Speichels Lokalströme ausbilden, die die Gesundheit beeinträchtigen.

3.3 Ionenbindung

3.3.1 Kationen

Kation

Atome mit einer *geringen* Anzahl Valenzelektronen (Metalle) haben eine Tendenz, diese abzugeben. Die darunter liegende, dann äußere Schale hat dann Edelgaskonfiguration (s^2p^6). Die Elektronenabgabe aus Atomen führt zu **Kationen**, die *positiv* geladen sind. Beispiele:



Natrium-Ion: $Na \longrightarrow Na^{\oplus} + e^{\ominus}$, $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1 \longrightarrow 1s^2\,2s^2\,2p^6$

Magnesium-Ion: $Mg \longrightarrow Mg^{2\oplus} + 2\,e^{\ominus}$, $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2 \longrightarrow 1s^2\,2s^2\,2p^6$

Ionisierungsenergie

Für das Herauslösen eines Elektrons aus einem Atom wird Energie benötigt, die man Ionisierungsenergie nennt. Sie nimmt innerhalb einer Periode von links nach rechts *zu* und innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten *ab*. Die Edelgase haben in einer Periode die höchste Ionisierungsenergie. Eine geringe Ionisierungsenergie ist typisch für Metalle.

3.3.2 Anionen

Anion

Atome, denen an der Edelgaskonfiguration der Valenzelektronen ($1s^2$ bzw. s^2p^6) ein oder zwei Elektronen fehlen (Nichtmetalle), haben eine Tendenz, diese aufzunehmen. Dabei entstehen negativ geladene Teilchen, die **Anionen**. Beispiele:



Elektronenaffinität

Im ersten Beispiel wird bei diesem Vorgang Energie frei (–328 kJ/mol), im zweiten muss Energie aufgewendet werden (+704 kJ/mol). In beiden Fällen bezeichnet man diese Energie als **Elektronenaffinität** (Energieabgabe: –; Energieaufnahme: +). In den Perioden nimmt bei den Elementen der Gruppen 15 bis 17 die Tendenz, dass Energie frei wird, von links nach rechts *zu*. Beim Sauerstoff wird bei der Aufnahme des ersten Elektrons Energie frei (–141 kJ/mol), das zweite verbraucht dann Energie, die ein Reaktionspartner aufbringen muss. Die Edelgase zeigen keine Neigung, Elektronen aufzunehmen.

3.3.3 Neigung zur Ionenbildung

Elektronegativität

Elektronegativität. Die Neigung zur Bildung von Ionen, d. h. die Aufnahme/Abgabe von Elektronen, ist nicht bei allen Elementen des Periodensystems gleich ausgeprägt. Eine deutliche Tendenz zur *Bildung von Kationen* beobachtet man bei den Elementen der Hauptgruppen 1 und 2 sowie bei den Nebengruppenelementen. *Anionen* entstehen bevorzugt aus Elementen der Gruppen 16 und 17. Um bei der Abschätzung der Tendenz zur Ionenbildung nicht auf schwierig zu messende Energiegrößen (Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität) angewiesen zu sein, hat man den Begriff **Elektronegativität** (EN) eingeführt. Es handelt sich um eine relative Größe mit dimensionslosen Werten zwischen 0,7 und 4,0.

> **!** **Elektronegativität** (EN) charakterisiert die Tendenz eines Atoms gegenüber einem Partner, Elektronen anzuziehen. Die Zahlenangaben für jedes Element sind als relative Größen dimensionslos.

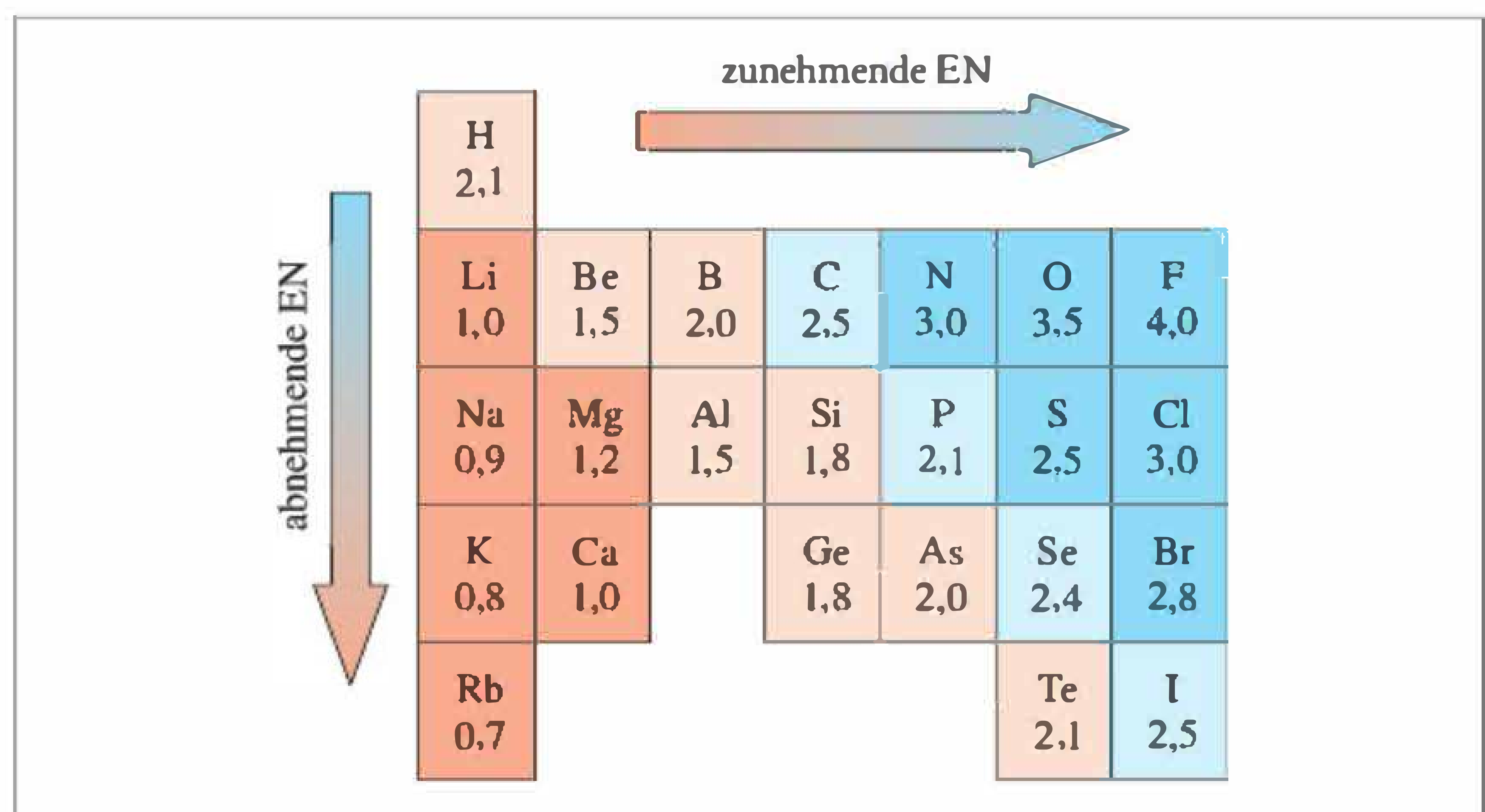


Abb. 3/2 Elektronegativität wichtiger Hauptgruppenelemente.

Hohe EN bedeutet, dass ein Atom z.B. in einer Verbindung eine starke Tendenz hat, Elektronen zu sich herüberzuziehen (Beispiele: F 4,0; O 3,5). Innerhalb einer Periode (ohne Edelgase) nimmt die EN von links nach rechts *zu*, innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten *ab* (Abb. 3/2).

Elemente, die sich in ihrer EN stark unterscheiden, bewirken eine gegenseitige Ionisierung der Atome, es entstehen Ionen und damit chemische Verbindungen, die man *Salze* nennt (☛ Kap. 3.3.5). Atome mit ähnlicher EN bilden untereinander *Atombindungen* aus (☛ Kap. 3.4). Zwischen diesen klar unterscheidbaren Prozessen gibt es Übergänge.

3.3.4 Atom- und Ionenradien

Atomradius. Für die Atome der Elemente lässt sich ein Atomradius angeben, der im Bereich von 37–265 pm (1 pm = 10^{-12} m) liegt. Die Atomradien ändern sich von Element zu Element. Sie nehmen innerhalb einer Periode (ohne Edelgase) von links nach rechts *ab*, denn durch die steigende positive Kernladung werden die negativen Elektronen stärker angezogen. Innerhalb einer Hauptgruppe nimmt der Atomradius von oben nach unten *zu*, weil jeweils neue, weiter außen liegende Schalen mit Elektronen besetzt werden.

Ionenradius. Bildet man aus einem Atom durch Entfernen der Valenzelektronen ein *Kation*, so nimmt der Radius des Teilchens deutlich *ab*. Betrachtet man den Ionenradius verschiedener Elemente (Abb. 3/3), so nimmt er innerhalb einer Hauptgruppe wegen hinzukommender Schalen von oben nach unten *zu*. Bei benachbarten Elementen einer Periode hat das zweifach positiv geladene Kation einen kleineren Radius als das einfach positiv geladene.

Entsteht aus einem Atom durch Aufnahme eines Valenzelektrons ein *Anion*, dann *vergrößert* sich der Radius des Teilchens. Durch die zusätzliche negative Ladung weitet sich die äußere Schale. Innerhalb einer Hauptgruppe (z.B. der Halogene) nimmt der Ionenradius von oben nach unten erwartungsgemäß *zu* (Abb. 3/3). Anionen innerhalb einer Periode sind deutlich größer als die Kationen.

In Tabelle 3/1 ist nochmals zusammengefasst, welche Größen sich bei der Bildung von Kationen bzw. Anionen aus den Atomen ändern und welche gleich bleiben.

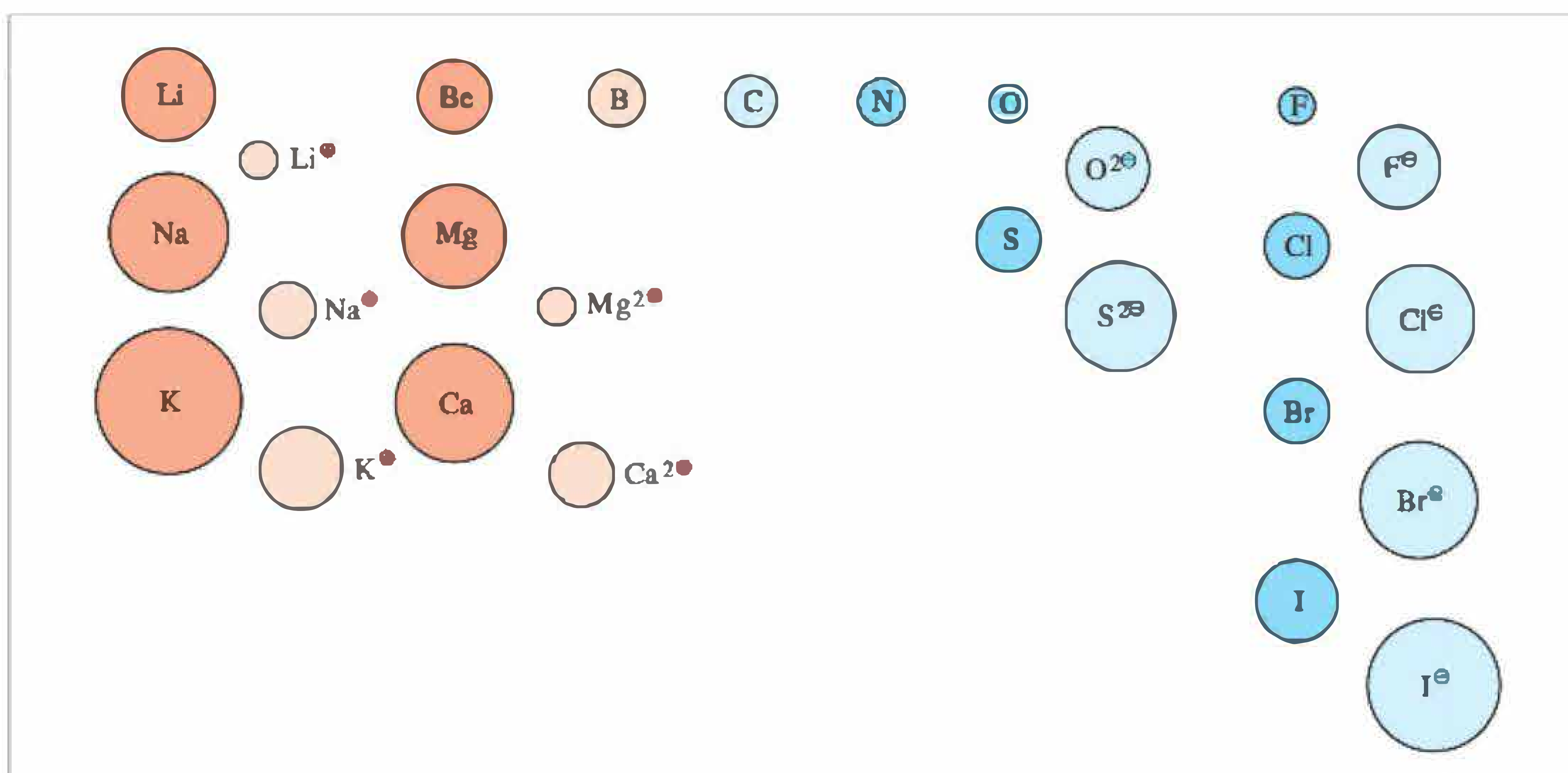


Abb. 3/3 Relative Größe von Atomen und Ionen einiger Hauptgruppenelemente im Vergleich.

Tab. 3/1 Ionenbildung bei den Elementen Natrium und Fluor (Änderungen sind durch einen Pfeil markiert).

Element		Kernladungszahl	Masse (M_r)	Radius (pm)	Elektronenkonfiguration	Gesamtladung
Atom	Na ↓ $-e^{\ominus}$	11	23	186 ↓	$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1$ ↓	0 ↓
Kation	$Na^{\oplus}$	11	23	95	$1s^2\,2s^2\,2p^6$	+1
Atom	F ↓ $+e^{\ominus}$	9	19	64 ↓	$1s^2\,2s^2\,2p^5$ ↓	0 ↓
Anion	$F^{\ominus}$	9	19	136	$1s^2\,2s^2\,2p^6$	−1

3

3.3.5 Salze

Gibt man in einem Reaktionsgefäß metallisches Natrium und Chlorgas zusammen, so tritt eine heftige Reaktion ein. Aus den Elementen entsteht eine farblose Verbindung, das *Natriumchlorid* (= Kochsalz). Es hat völlig andere Eigenschaften als die zugrunde liegenden Elemente. Kochsalz setzt sich aus Natrium- und Chlorid-Ionen zusammen, es ist eine *Ionenverbindung*. Die Schreibweise NaCl macht nicht deutlich, dass die Substanz aus Ionen aufgebaut ist ($Na^{\oplus}Cl^{\ominus}$).

$$2\,Na + Cl_2 \longrightarrow 2\,NaCl$$



! Verbindungen, die in festem Zustand aus Ionen aufgebaut sind, heißen Salze.

Bei der Reaktion der Elemente sind von den Natriumatomen Elektronen auf die Chloratome übergegangen. Die entstandenen Ionen bilden einen festen Ionenverband: In allen drei Richtungen des Raumes reihen sich Kationen und Anionen abwechselnd zu einem Ionengitter aneinander (Abb. 3/4). Der Zusammenhalt erfolgt einzig und allein durch elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den Ionen. Die *Ionenbindung* (auch als *heteropolare Bindung* bezeichnet) ist *ungerichtet*, weil die Anziehungskräfte in alle Richtungen des Raumes wirken.

Ionengitter

Ionenbindung

! Anziehungskräfte, die gegensinnig geladene Ionen zusammenhalten, bezeichnet man als Ionenbindung.

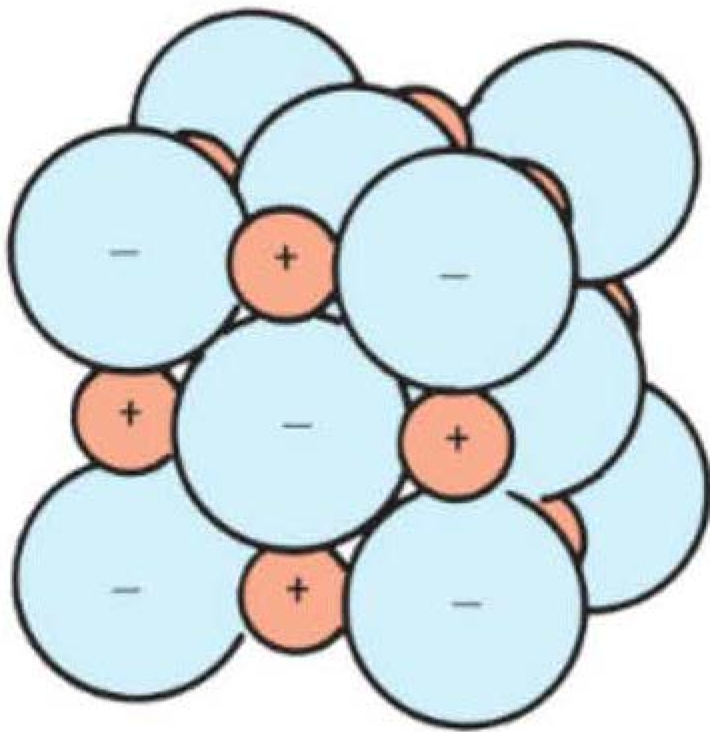


Abb. 3/4 Ausschnitt aus dem Ionengitter von Lithiumfluorid ($Li^{\oplus}F^{\ominus}$).

Salze

Salze entstehen aus Elementen, die eine große Differenz in den Elektronegativitäten aufweisen (☛ Kap. 3.3.3). Sie *kristallisieren* leicht, haben *hohe Schmelzpunkte* (NaCl: 801 °C) und ihre *Schmelzen leiten den elektrischen Strom*. Bei den Leitungsvorgängen sind Ionen die Ladungsträger, nicht Elektronen wie bei den Metallen.

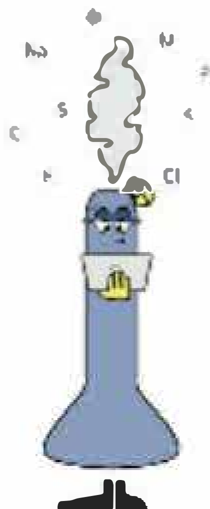
Die Bindungsenergie eines Salzes bezeichnet man als *Gitterenergie* (ΔH_U). Sie beträgt beim NaCl 788 kJ/mol. Diese Energie wird frei (negatives Vorzeichen), wenn sich Ionenkristalle bilden. Man muss sie aufwenden, wenn das Ionengitter gegen die elektrostatische Anziehung in die einzelnen Ionen zerlegt werden soll (☛ Kap. 7.1).

3.3.6 Namen wichtiger Ionen/Salze, Molberechnung

Ionen können entsprechend der Stellung der Elemente im Periodensystem einfach oder mehrfach positiv bzw. negativ geladen sein (Na^{+}, Mg^{2+}, Al^{3+} oder Cl^{-}, S^{2-}), abhängig davon, wie viele Elektronen zum Erreichen der Edelgaskonfiguration abgegeben bzw. aufgenommen werden müssen. Die Ladung steht rechts oben am Elementsymbol. Bei einfachen Ionen entspricht die Ladung zugleich der *Wertigkeit* bzw. *Oxidationsstufe* (☛ Kap. 9.6.1) des betreffenden Elementes.

Zur Benennung von Kationen ergänzt man den Elementnamen durch den Zusatz *„Ion"*. Manche Ionen treten mit unterschiedlicher Wertigkeit auf (Fe^{2+}, Fe^{3+}), was man im Namen berücksichtigen muss (Tab. 3/2). Die Wertigkeit einfacher Kationen und Anionen sollte man im Kopf haben.

Bei Anionen bedarf es des Zusatzes *„Ion"* eigentlich nicht, weil die negative Ladung im Namen durch die Endsilbe *„-id"* oder *„-at"* ihren Ausdruck findet. Neben den einfachen gibt es häufig auch komplexe Anionen, die sich aus mehreren Atomen aufbauen und sowohl mineralischer wie auch organischer Natur sein können. Es bedarf etwas Übung, um dem Namen die richtige Formel zuzuordnen (Tab. 3/2 rechts).



Tab. 3/2 Formeln und Namen einiger wichtiger Ionen.

Na^{+}	Natrium-Ion	F^{-}	Fluorid
K^{+}	Kalium-Ion	Cl^{-}	Chlorid
Mg^{2+}	Magnesium-Ion	Br^{-}	Bromid
Ca^{2+}	Calcium-Ion	I^{-}	Iodid
H^{+}	Wasserstoff-Ion (Proton)	OH^{-}	Hydroxid
Cu^{2+}	Kupfer(II)-Ion	S^{2-}	Sulfid
Fe^{2+}	Eisen(II)-Ion	SO_4^{2-}	Sulfat
Fe^{3+}	Eisen(III)-Ion	NO_3^{-}	Nitrat
Co^{2+}	Cobalt(II)-Ion	PO_4^{3-}	Phosphat
NH_4^{+}	Ammonium-Ion	HCO_3^{-}	Hydrogencarbonat
		CH_3COO^{-}	Acetat

Salzformeln. Die Formeln der Salze sind bezüglich der Zahl der beteiligten Ionen unterschiedlich. Da Salze nach außen hin *neutral* sind, müssen sich die positiven und die negativen Ladungen der Ionen ausgleichen (Tab. 3/3). Um Salzformeln aufstellen zu können, muss man die Ladungen der beteiligten Ionen kennen. Beim Lithiumfluorid (LiF) lagern sich einfach positive (Li^{+}) und einfach negative (F^{-}) Ionen zusammen. Beim Calciumfluorid benötigt ein Ca^{2+}-Ion zwei F^{-}-Ionen zum Ladungsausgleich, die Formel lautet CaF_2. Beim Kaliumphosphat benötigt man drei Kationen (K^{+}), um die Ladung des Anions (PO_4^{3-}) auszugleichen. Die Formel lautet K_3PO_4.

Stoffmenge. Die Stoffmenge *n* (mol) lässt sich analog auf Salze und Ionen anwenden: Man geht von der Salz-Formel aus und errechnet die molare *Formelmasse*.

1 mol NaCl entspricht der Summe der mittleren Atommassen in Gramm entsprechend der Salzformel, für NaCl sind dies 58,5 g (23 + 35,5). Die Atommassen entnehmen Sie für alle Berechnungen dem Periodensystem (Abb. 2/1).

Tab. 3/3 Formeln und Namen einiger Salze.

Formel	Name	Formel	Name
$NaCl$	Natriumchlorid	$(NH_4)_2SO_4$	Ammoniumsulfat
KI	Kaliumiodid	$AgNO_3$	Silbernitrat
CaF_2	Calciumfluorid	$NaNO_2$	Natriumnitrit
$NaHCO_3$	Natriumhydrogencarbonat	$FeCl_3$	Eisen(III)-chlorid
Na_2CO_3	Natriumcarbonat	NaH_2PO_4	Natriumdihydrogenphosphat
$MgSO_4$	Magnesiumsulfat	$CuSO_4$	Kupfer(II)-sulfat
$BaSO_4$	Bariumsulfat	CH_3COONa	Natriumacetat

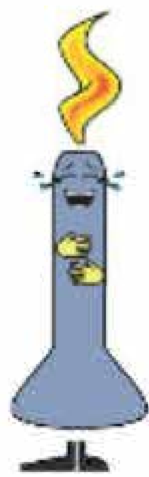
Für 1 mol $MgCl_2$ errechnen sich entsprechend 95,3 g (24,3 + 2 · 35,5). Umgekehrt lassen sich aus 95,3 g Magnesiumchlorid 1 mol (= 24,3 g) $Mg^{2\oplus}$-Ionen und 2 mol (2 · 35,5 = 71 g) $Cl^{\ominus}$-Ionen freisetzen. 1 mol $MgCl_2$ liefert insgesamt 3 · N_A Ionen (N_A = Avogadro-Konstante, ☞ Kap. 1.5).



Salze für die Gesundheit

Salze sind für das menschliche Leben genauso bedeutsam wie Wasser (☞ Kap. 4.6). Sie spielen u. a. für den Elektrolythausbalt, beim Knochen- und Zahnaufbau, bei der Nervenreizleitung und bei der Muskeltätigkeit eine Rolle und werden mit der Nahrung aufgenommen. Bei Störungen im Mineralstoffwechsel kommt es zu Gesundheitsschäden. Dabei ist es in der Regel keine Frage das Angebots. Vielmehr bleibt zu klären, ob die Mineralstoffe dorthin kommen, wo sie akut gebraucht werden.

Sprechen wir von Salz, denken wir zuerst an *Kochsalz* (NaCl). Durch Kristallisation gereinigtes Kochsalz, das als Speisesalz verfügbar ist, enthält nicht mehr die von Natur aus vorhandenen Begleitkomponenten und Spurenelemente. Es hat damit an Qualität gegenüber Meersalz oder Himalajasalz verloren. Wo Salze für Heilzwecke genutzt werden, kommen naturbelassene Salzgemische zur Anwendung, z. B. im Heilwasser bei Trinkkuren, in der Sole für Bäder, im Salzstollen für Asthmatiker. Der Gesunderhaltung (Salutogenese) dient aber auch der Aufenthalt am Meer: Das Bad im Meerwasser hilft bei Hauterkrankungen, der Aufenthalt in der Brandung stärkt die Atemwege. Auch sollten wir nicht vergessen, dass z.B. unser Blut oder das Fruchtwasser, in dem ein Embryo heranwächst, eine etwa 1 %ige Sole ist, deren Salzanteile dem Meerwasser entsprechen.





Salzkristalle im Ohr für den Gleichgewichtssinn

Kristalle im Innenohr, die Otokonien (Statolithen, Größe: 5 – 20 µm) genannt werden, bestehen zu mehr als 95 Gew.-% aus *Calcit* ($CaCO_3$) und aus einem kleinen Proteinanteil. Sie schwimmen zu Tausenden als feines „Kiesbett“ in der Endolymphe und stehen über Gelkissen mit den Haarsinneszellen in Verbindung. Verändert der Mensch seine Lage, so wirkt sich dies auf den Otokonienverbund aus und wird von den Haarsinneszellen wahrgenommen. Die Verarbeitung dieser Information im Gehirn führt zur passenden Reaktion. Der Lage- und Gleichgewichtssinn des Menschen basiert somit auf einem mikrokristallinen „Bewegungssensor“. Auflösung des Calcits durch Entzündungen, Alterungsprozesse oder Pharmazeutika, wie z. B. das ototoxische *Gentamicin*, beeinträchtigen diese Übertragungsprozesse *irreversibel*, was zu Schwindel und anderen Ausfällen im Bewegungsablauf führen kann.

3.4 Atombindung

3.4.1 Schreibweise und Definitionen

gemeinsames Elektronenpaar

Bei Nichtmetallen – mit Ausnahme der Edelgase – zeigen die Atome eine starke Tendenz, sich so zusammenzulagern, dass jedes Atom ein einzelnes (= ungepaartes) Elektron zu einem gemeinsamen (= bindenden) Elektronenpaar beisteuert. Es entsteht eine Atombindung, für die es auch die Bezeichnungen *kovalente Bindung*, *homöopolare Bindung* oder *Elektronenpaarbindung* gibt.

Bindigkeit

Bindigkeit. Die an *einer* Atombindung (= Einfachbindung) beteiligten Atome können gleich oder verschieden sein (☞ Tab. 3/4). Ein Atom kann mit seinen Valenzelektronen auch zur Bildung mehrerer Einfachbindungen beitragen, wie die Beispiele in Tabelle 3/4 zeigen. Die *Bindigkeit* (Valenzzahl) eines Atoms richtet sich nach der Zahl der Elektronen, die durch die Bindungsbildung zu den vorhandenen Valenzelektronen hinzukommen. Unter Einbeziehung der gemeinsamen Elektronenpaare dürfen sich am Ende nicht mehr als acht (beim Wasserstoffatom zwei) Elektronen auf der äußeren Schale eines Atoms befinden *(Oktettregel)*. So können von einem Atom nur maximal *vier* Einfachbindungen ausgehen, wie es beim Kohlenstoffatom im Methan der Fall ist. Das Kohlenstoffatom hat vier Valenzelektronen und kann mit vier geeigneten Partneratomen (z.B. Wasserstoff) je ein gemeinsames Elektronenpaar ausbilden, es ist *vierbindig* und erreicht so ein Elektronenoktett in der äußeren Schale. Aus den Beispielen in Tabelle 3/4 kann man die Bindigkeit der Atome ablesen:

- **Einbindig:** Wasserstoff, Fluor, Chlor
- **Zweibindig:** Sauerstoff
- **Dreibindig:** Stickstoff
- **Vierbindig:** Kohlenstoff

Ein gemeinsames (= bindendes) Elektronenpaar zwischen zwei Atomen wird durch einen Verbindungsstrich gekennzeichnet. Dies macht zugleich deutlich, dass die Atombindung von einem Atom ausgehend auf einen Partner *gerichtet* ist.

Atombindung

> **!** Die Bindung zwischen zwei Atomen, die durch die Ausbildung von gemeinsamen Elektronenpaaren entsteht, bezeichnet man als **Atombindung** (kovalente Bindung). Kennzeichen der *Einfachbindung* ist, dass jedes Atom *ein* Elektron zur Atombindung beisteuert. Die Atombindung ist *gerichtet*.

Tab. 3/4 Bildung einfacher Moleküle aus den Atomen.

Atome	Moleküle (Strukturformel)		Summenformel (Namen)	M_r (in u)
H· ·H ⟶	H:H	H–H	H_2 (Wasserstoff)	2
:F̤· ·F̤: ⟶	:F̤:F̤:	|F̅–F̅|	F_2 (Fluor)	38
H· ·Cl̤: ⟶	H:Cl̤:	H–Cl̅|	HCl (Chlorwasserstoff)	36,5
H· ·O̤· ·H ⟶	H:O:H (gewinkelt)	H–O–H (gewinkelt)	H_2O (Wasser)	18
H· ·N̈· ·H, ·H ⟶	H:N̈:H, H	H–N̄–H, H	NH_3 (Ammoniak)	17
H· ·C· ·H, H·, ·H ⟶	H:C:H, H, H	H–C–H, H, H	CH_4 (Methan)	16

freie Elektronenpaare

Freie Elektronenpaare. Valenzelektronen, die keine Bindung eingehen, liegen in der Regel paarweise vor, man bezeichnet sie als *freie Elektronenpaare* und markiert sie durch einen Strich an dem betreffenden Atom. Häufig werden diese Striche auch weggelassen. Aufgrund der Stellung des Atoms im Periodensystem kann man feststellen, wie viele freie (= einsame) Elektronenpaare es besitzt. Die Summe der Elektronen in gemeinsamen und freien Elektronenpaaren darf die Zahl acht (Oktettregel) nicht überschreiten. Sehen Sie sich als Beispiel das Wasser (H_2O) in Tabelle 3/4 an. Das Sauerstoffatom im Wasser ist Ausgangspunkt für zwei Einfachbindungen, es ist zweibindig. Außerdem trägt das Sauerstoffatom zwei freie Elektronenpaare.

3

3.4.2 Moleküle

Molekül

Aus den Atomen entstehen durch Atombindung *Moleküle* (Tab. 3/4). So liegen z. B. Wasserstoff und die Halogene nicht atomar vor wie die Edelgase, sondern molekular als H_2, F_2, Cl_2 usw. Zur Beschreibung eines Moleküls benötigt man die Summenformel und die Strukturformel.

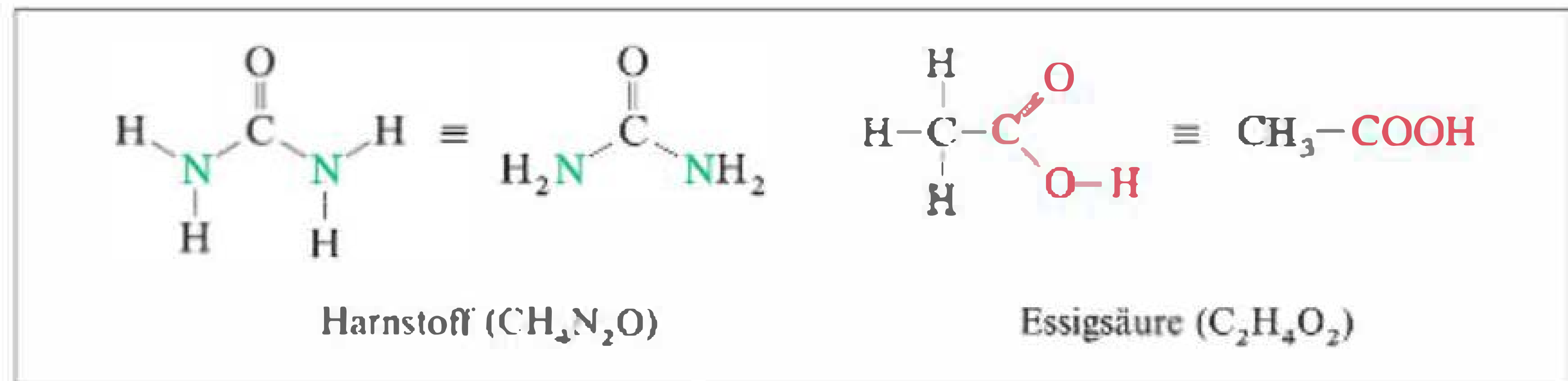
Strukturformel

Summenformel



In der **Strukturformel** (Valenzstrichformel) sind alle Atome durch ihre Elementsymbole und die Atombindungen durch Striche markiert (z. B. H – H, H – Cl).
In der Summenformel werden die Atome eines Moleküls addiert und ihre Anzahl durch eine am Elementsymbol tief gesetzte Ziffer dokumentiert (z. B. NH_3, CH_4).

Aus der Strukturformel kann die Summenformel durch Abzählen der Atome leicht ermittelt werden. Insbesondere bei organischen Molekülen muss man es lernen, Strukturformeln aufzuschreiben und zu lesen. Die nachfolgenden Beispiele zeigen je eine vollständige Strukturformel und daneben eine abgekürzte Schreibweise, in der sich Summen- und Strukturangaben mischen. Hinter dem Namen der Verbindung steht die Summenformel.



Harnstoff (CH_4N_2O) Essigsäure ($C_2H_4O_2$)

Molekülmasse

Molekülmasse. Jedes Molekül (Tab. 3/4) hat eine definierte relative *Molekülmasse* (M_r), die sich durch Addition der bekannten mittleren Atommassen ergibt. Diese können dem Periodensystem (Abb. 2/1) entnommen werden. Auch hier gilt die Masseneinheit „u". 1 u entspricht $^1/_{12}$ der Masse eines $^{12}_{6}C$-Atoms (☞ Kap. 1.5).

Die *molare Masse* M_m eines Moleküls gibt seine Masse pro Mol an und hat die Einheit $g \cdot mol^{-1}$ (g/mol). Die molare Masse wird vereinfacht auch als Molmasse bezeichnet. Ihr Zahlenwert stimmt bei einem gegebenen Molekül mit der Molekülmasse M_r überein. Nehmen wir Wasser als Beispiel. Auch hier gilt, dass 1 mol Wasser $6{,}022 \cdot 10^{23}$ Wassermoleküle enthält (☞ Kap. 1.5).

Beispiel: Wasser (H_2O) $M_r = 18$ u $M_m = 18$ g/mol

In der Biochemie wird für die Molekülmasse (M_r) statt der Einheit u auch die Einheit Dalton (Da) verwendet.

3.4.3 Bindungslänge und Bindungsenergie

Bindungslänge

Durch die Atombindung werden zwei Atome in einem bestimmten Abstand zueinander gehalten, der sich genau bestimmen lässt – obwohl die Atome ständig Schwingungen um diesen mittleren Abstand ausführen. Den mittleren Abstand zwischen den Atomkernen bezeichnet man als Bindungslänge. Die Angabe erfolgt in nm oder pm (1 nm = 10^{-9} m; 1 pm = 10^{-12} m). Die Werte liegen zwischen 0,07 und 0,3 nm, das entspricht 70 – 300 pm. Sie lassen sich mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse kristalliner Festkörper und mit Hilfe von Schwingungsspektren bestimmen (☛ Kap. 23).

Bindungsenergie

Will man ein Molekül durch Spaltung der Atombindungen in die Atome zerlegen, so muss man Energie aufwenden. Es ist genau der Beitrag, der bei der Bildung des Moleküls aus den Atomen frei wird. Die Bindungsenergie (genauer: Standardbindungsenthalpie ΔH^0, ☛ Kap. 6.4.2) lässt sich für jede einzelne Bindung in einem Molekül angeben, bei mehreren gleichartigen Bindungen nimmt man den Mittelwert (Tab. 3/5).

! Für jede Atombindung lassen sich *Bindungslänge* und *Bindungsenergie* angeben. Als Richtgröße für die Bindungslänge kann der Wert 100 pm, für die Bindungsenergie der Wert 400 kJ/mol dienen.

Tab. 3/5 Beispiele für Bindungslängen und Bindungsenergien.

Molekül			Bindungslänge	Bindungsenergie ΔH^0
H_2	(Wasserstoff)	H–H	74 pm	436 kJ/mol
H_2O	(Wasser)	O–H	96 pm	463 kJ/mol
NH_3	(Ammoniak)	N–H	100 pm	391 kJ/mol
CH_4	(Methan)	C–H	107 pm	413 kJ/mol

3.4.4 Molekülorbitale

Molekülorbital

σ-Bindung

σ-Bindung. Die Ursachen für das Entstehen einer Atombindung sind zunächst wenig plausibel: Entsprechend der Theorie müssen sich Wolken negativer Ladung *(Orbitale)* durchdringen und dabei Anziehungskräfte entwickeln, obwohl jeder weiß, dass gleichsinnig geladene Systeme sich abstoßen. Sehen wir uns das Wasserstoffmolekül an: Die einfach besetzten 1*s*-Atomorbitale, die sich bei Annäherung der Atome durchdringen *(= überlappen)*, verlieren bei dieser Begegnung ihre ursprüngliche Form und verändern ihren Energiegehalt. Es bildet sich etwas Neues, ein **Molekülorbital** (Abk. MO). Dies hat seine größte Elektronendichte im Raum zwischen den beiden Atomen. Es ist um die gedachte Bindungsachse der Atomkerne *rotationssymmetrisch*. Die Atome können sich um die Bindungsachse *frei drehen*. Man spricht in diesem Fall von einem σ-Molekülorbital (σ = Sigma) und bezeichnet die Atombindung als σ-Bindung (Abb. 3/5). Bildlich gesprochen, binden sich die Atome über Elektronen, die ihnen gemeinsam gehören, aneinander.

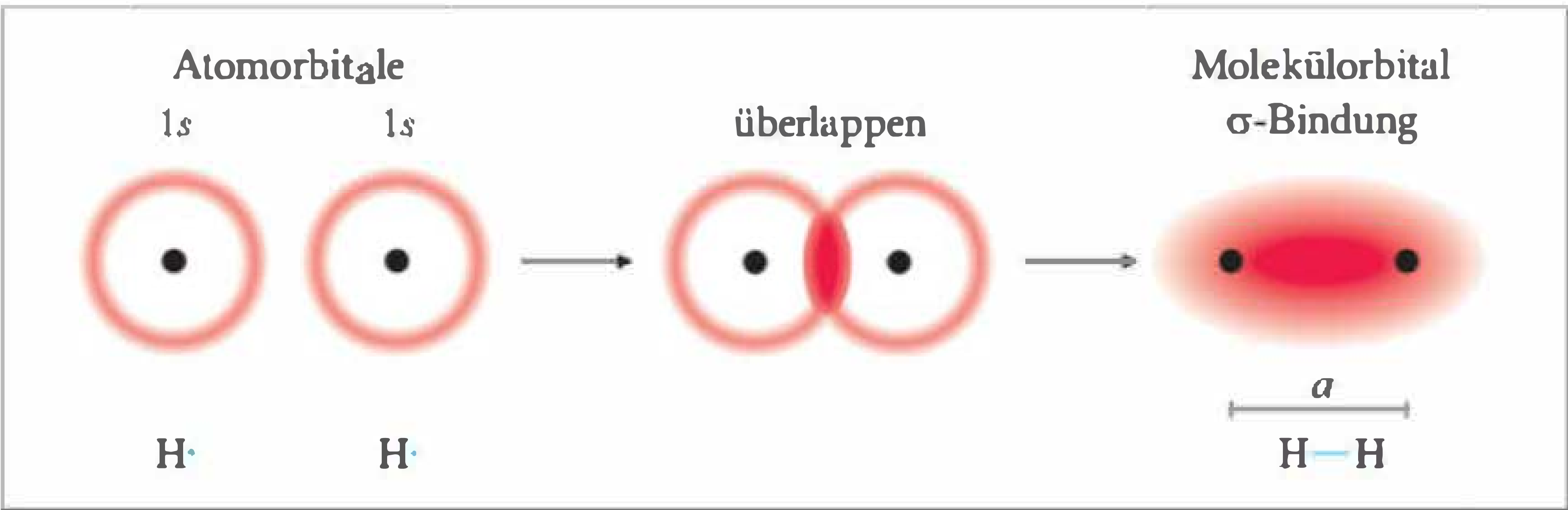
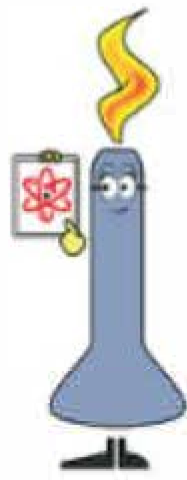


Abb. 3/5 Bildung einer σ-Bindung durch Überlappen von zwei einfach besetzten 1*s*-Atomorbitalen zum σ-Molekülorbital im Wasserstoffmolekül (a = Bindungslänge).



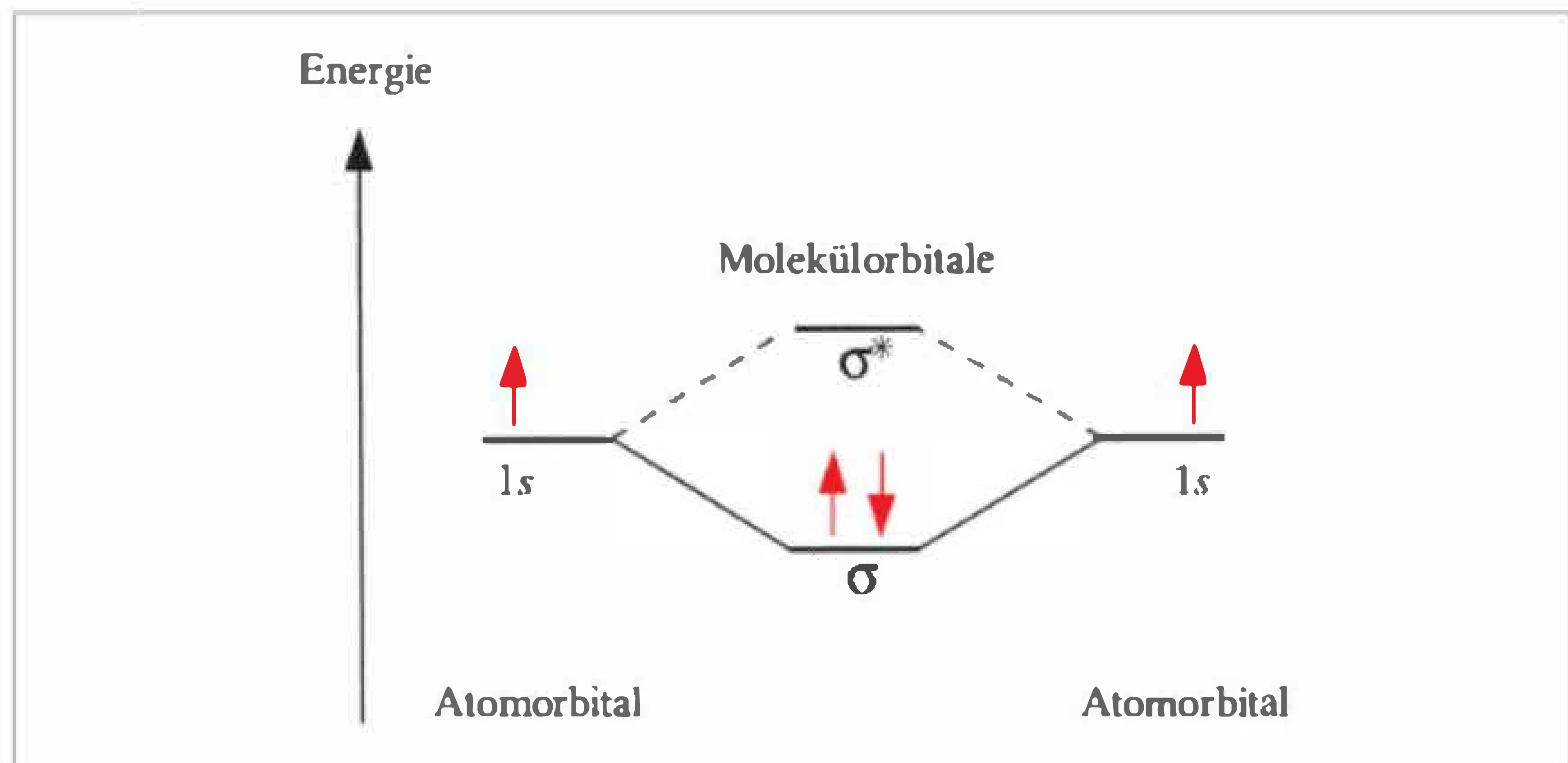


Abb. 3/6 Energiediagramm für die Bildung einer Atombindung beim Übergang von einfach besetzten 1s-Atomorbitalen in das bindende σ- und das antibindende σ*-Molekülorbital (H_2-Molekül).

! Molekülorbitale entstehen durch Überlappen von Atomorbitalen bei der Bildung eines Moleküls.

Bindende Molekülorbitale. Interessant wird es, wenn man die Energieniveaus der Molekülorbitale mit denen der Atomorbitale vergleicht. Mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen hat man herausgefunden, dass aus zwei Atomorbitalen zwei Molekülorbitale entstehen (es gehen keine Orbitale verloren), von denen eines energieärmer, das andere energiereicher als die Atomorbitale ist (Abb. 3/6): Die beiden einzelnen Elektronen der 1s-Atomorbitale besetzen jetzt *gemeinsam* das energieärmere σ-Molekülorbital, man spricht von dem *bindenden* MO, während das energiereichere σ*-Molekülorbital (= *antibindendes* MO) frei bleibt. Jedes Molekülorbital kann von maximal zwei Elektronen besetzt werden. Aus dem Energiediagramm (Abb. 3/6) wird deutlich, dass beim Entstehen von Atombindungen tatsächlich Energie frei wird (Bindungsenergie). Verstehen kann man jetzt auch, dass doppelt besetzte Atomorbitale miteinander keine Atombindung eingehen können. Die Elektronen müssten bindende und antibindende Molekülorbitale besetzen, weil kein Orbital mehr als zwei Elektronen aufnehmen kann. Dies bringt jedoch keinen Energiegewinn.

3.4.5 Das Methan-Molekül

Kohlenstoff. Der Kohlenstoff bildet die Basis für das Leben auf der Erde. Alle Biomoleküle bauen auf ihm auf. Viele kohlenstoffhaltige Verbindungen entstehen in den chemischen Laboratorien. Die *Organische Chemie* (☞ ab Kap. 11) bezeichnet man deshalb auch als *Chemie des Kohlenstoffs*. Wir wollen die Bindungen, die vom Kohlenstoffatom ausgehen, schon hier verstehen lernen und greifen später darauf zurück.

Die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms ($1s^2\ 2s^2\ 2p^2$) kennen Sie schon und wissen ferner, dass Kohlenstoff *vierbindig* ist. Betrachtet man die Elektronenkonfiguration im Energiediagramm (Abb. 3/7), so fällt auf, dass im *Grundzustand* nur zwei ungepaarte Elektronen vorhanden sind. Wie kann es so zu vier gleichwertigen Atombindungen kommen?

sp^3-Hybridisierung

sp^3-Hybridisierung. Der Energieunterschied zwischen den 2s- und 2p-Orbitalen ist relativ klein, unter dem Einfluss eines Bindungspartners kann durch Anheben eines 2s-Elektrons auf das freie 2p-Niveau ein *angeregter Zustand* entstehen. Die vier zunächst unterschiedlichen Atomorbitale ($2s^1\ 2p^3$) kombinieren sich zu vier *neuen, energetisch gleichwertigen* Orbitalen (Abb. 3/7). Diese Vermischung von einfach besetzten s- und p-Orbitalen

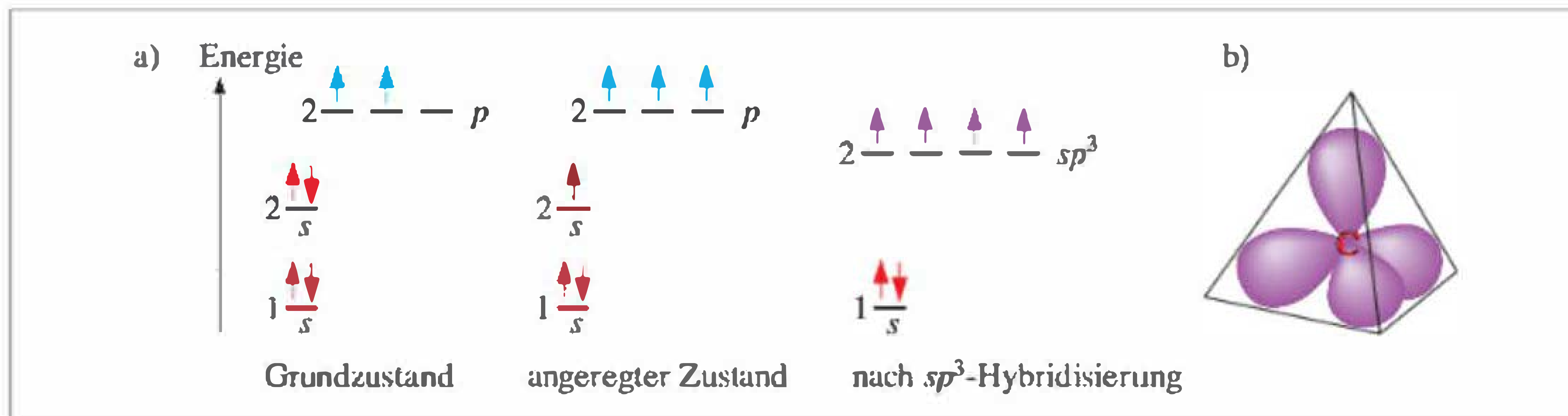


Abb. 3/7 a) Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms (vor und nach der sp^3-Hybridisierung); **b) sp^3-Orbitale am Kohlenstoffatom.**

3

nennt man *Hybridisierung*, es entstehen sp^3-Hybridorbitale. Das Kohlenstoffatom ist dann sp^3-hybridisiert. Überlappt jetzt jedes der einfach besetzten sp^3-Hybridorbitale des C-Atoms mit je einem einfach besetzten 1*s*-Atomorbital eines H-Atoms, erhält man vier doppelt besetzte, bindende Molekülorbitale. Im Methan (CH_4) liegen vier gleichwertige σ-Bindungen vor.

Tetraeder

Die Hybridisierung bestimmt die Raumstruktur des Methan-Moleküls. Die *s*-Atomorbitale sind kugelsymmetrisch. Die *p*-Atomorbitale stehen im rechten Winkel zueinander (☛ Kap. 1.6.4). Die sp^3-Molekülorbitale weisen in die Ecken eines Tetraeders (Abb. 3/8). Typisch ist der Winkel zwischen zwei CH-Bindungen, der sog. *Bindungswinkel*, er beträgt beim Methan $\alpha = 109{,}5°$. Die Tetraederform des Methans wird durch verschiedene Schreibweisen verdeutlicht (Abb. 3/8).

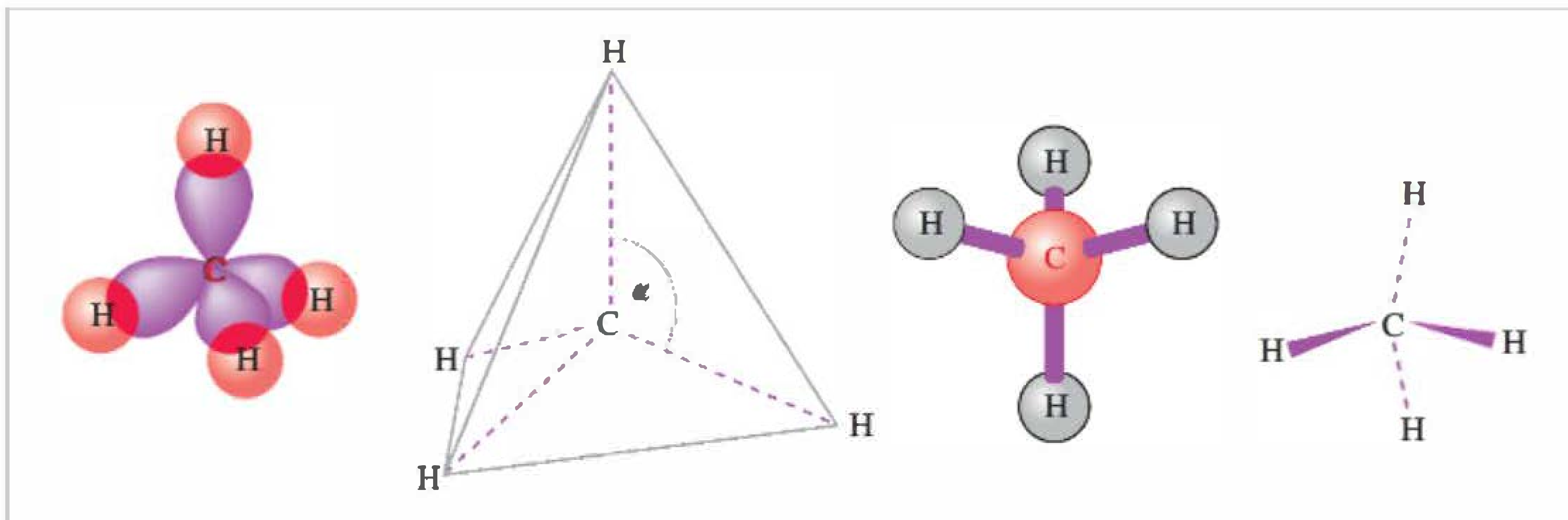
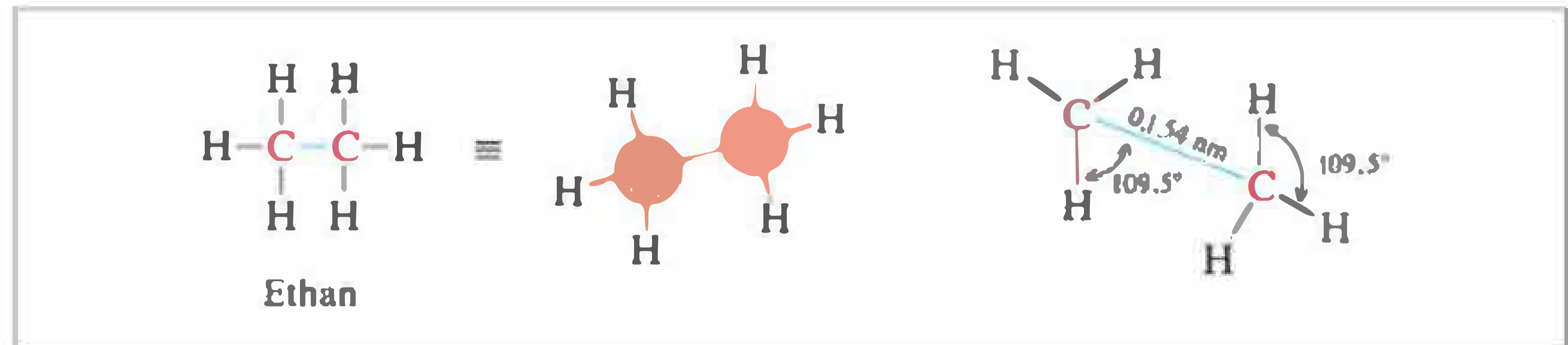


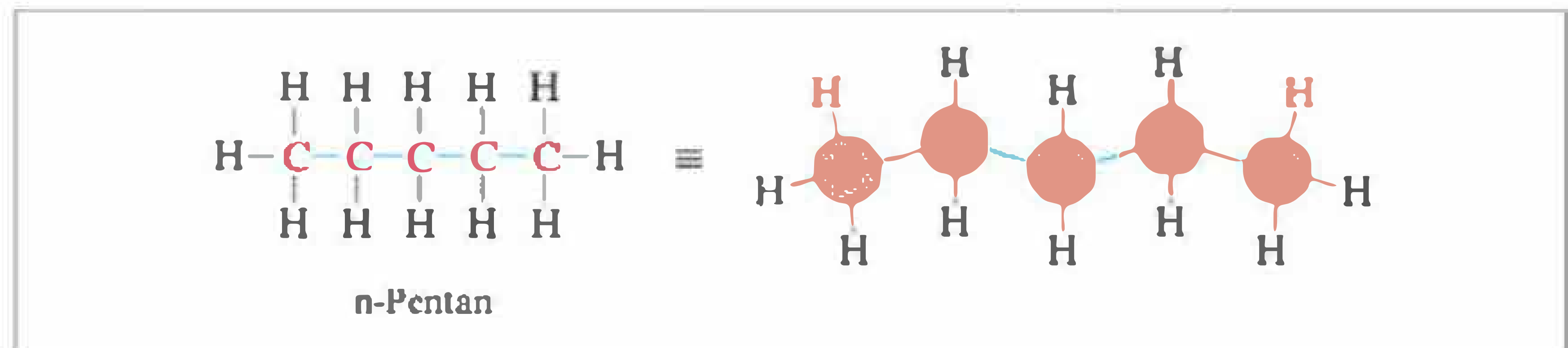
Abb. 3/8 Verschiedene Darstellungen des Methan-Moleküls, um den tetraedrischen Bau zu verdeutlichen.

3.4.6 C–C-Einfachbindungen

Die eigentliche Ursache für die Vielfalt der organischen Verbindungen liegt darin, dass Kohlenstoffatome nicht nur mit Atomen anderer Elemente Atombindungen eingehen können, sondern auch mit sich selbst. Dazu überlappen zwei einfach besetzte sp^3-Orbitale benachbarter C-Atome. Sie bilden eine σ-Bindung mit rotationssymmetrischer Verteilung der Elektronen um die gedachte Bindungsachse. Die Atombindung ist eine C–C-Einfachbindung. Sind die anderen Bindungen, die von den verknüpften C-Atomen ausgehen, mit Wasserstoff besetzt, heißt die entstandene Verbindung *Ethan*.



Bei einer Verlängerung der C-Atom-Kette wiederholen sich die beschriebenen Vorgänge. Im geradkettigen *n-Pentan* z. B. sind fünf tetraedrische sp^3-Atome durch σ-Bindungen verknüpft. Die Raumstruktur des Moleküls zeigt, dass die C-Atome eine *Zickzack-Kette* bilden.



3

3.4.7 Mehrfachbindungen

Atome bestimmter Elemente, z.B. Kohlenstoffatome, können mehr als eine Atombindung ausbilden, es entstehen Doppel- oder Dreifachbindungen. Die einfachsten Kohlenwasserstoffe mit einer Mehrfachbindung sind *Ethen* und *Ethin*. Beim Ethen sind zwischen den C-Atomen zwei gemeinsame Elektronenpaare wirksam, beim Ethin drei.



sp^2-Hybridisierung

sp^2-Hybridisierung. Das C-Atom im angeregten Zustand kann statt der sp^3- auch eine *sp^2-Hybridisierung* eingehen. Das 2*s*-Atomorbital vermischt sich nur mit zwei 2*p*-Atomorbitalen und drei energetisch gleichwertige sp^2-Hybridorbitale entstehen, die in einer Ebene liegen und mit je einem Elektron besetzt sind (Abb. 3/9 a). Ein einfach besetztes *p*-Orbital bleibt unverändert, es steht senkrecht zur Ebene der sp^2-Hybridorbitale (Abb.3/9b).

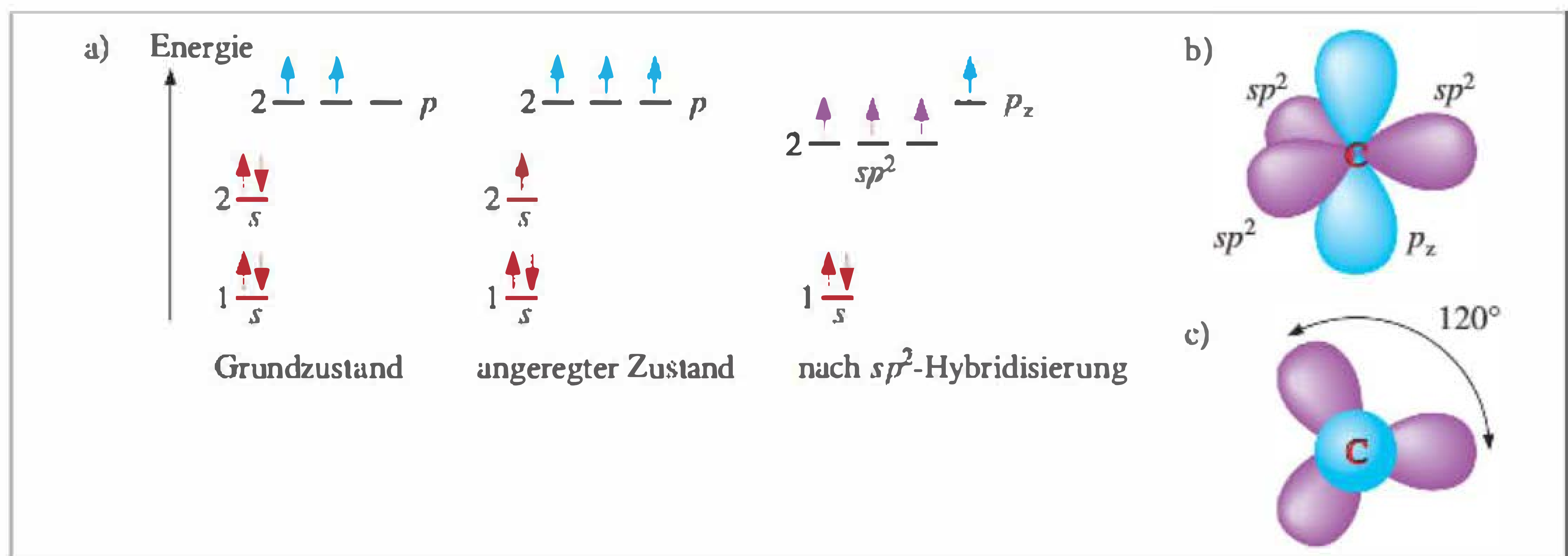


Abb. 3/9 a) Orbitalschema des C-Atoms vor und nach sp^2-Hybridisierung; b) sp^2-Orbitale und das p_z-Orbital am Kohlenstoffatom; c) Aufsicht auf b) (zu erkennen ist die trigonale Anordnung der sp^2-Orbitale).

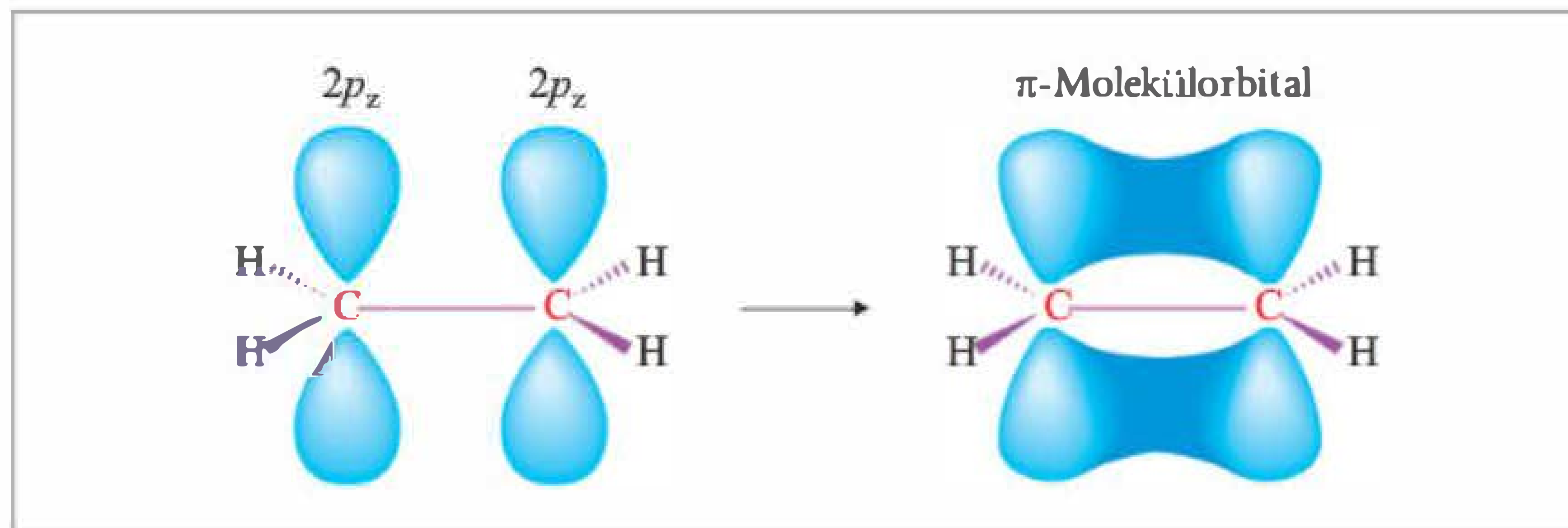


Abb. 3/10 Bildung des π-Molekülorbitals durch Überlappen der $2p_z$-Atomorbitale im Ethen (Ausbildung der π-Bindung).

Ethen. Die sp^2-Molekülorbitale ordnen sicb so um das C-Atom, dass die Achsen in einer Ebene liegen und zueinander einen Winkel von 120° bilden (trigonale Anordnung, Abb. 3/9c). Im Ethen-Molekül entsteht zwischen den beiden C-Atomen eine σ-Bindung. Vier weitere σ-Bindungen richten sich auf die H-Atome. Übrig bleibt an jedem C-Atom das p_z-Orbital, das senkrecht zur Ebene der σ-Bindungen steht. Beide p-Orbitale sind einfach besetzt, überlappen miteinander und bilden ein doppelt besetztes, bindendes *π-Molekülorbital* aus. Seine größte Elektronendichte befindet sich oberhalb und unterhalb der Ebene der σ-Bindungen (Abb. 3/10).

Obwohl man in der Abbildung zwei Orbitallappen sieht, handelt es sich nur um ein π-Molekülorbital, das mit zwei Elektronen vollständig besetzt ist. Diese zweite Bindung zwischen den C-Atomen wird als **π-Bindung** (sprich: Pi-Bindung) bezeichnet. Bei der C=C-Doppelbindung ist um die C–C-Bindungsachse *keine* freie Rotation mehr möglich, denn dazu müsste die π-Bindung vorübergehend gelöst werden, was nur unter Energiezufuhr (Licht oder Wärme) möglich ist.

π-Bindung

Verglichen mit der C–C-Einfachbindung (Tab. 3/6) verkürzt sich der Bindungsabstand zwischen den C-Atomen einer C=C-Doppelbindung deutlich. Auch wächst die Bindungsenergie. Diese ist jedoch nicht doppelt so groß wie die der C–C-Einfachbindung, was bedeutet, dass die π-Bindung schwächer ist als die σ-Bindung.

! Doppelbindungen sind kürzer als Einfachbindungen und um die Bindungsachse nicht mehr frei drehbar.

Tab. 3/6 Bindungsdaten für die C–C-Einfach- und -Doppelbindung.

Molekül	Hybridisierung der C-Atome	C–C-Bindungsenergie ΔH^0 (kJ/mol)	C–C-Bindungsabstand
$H_3C{-}CH_3$	sp^3	369	154 pm
$H_2C{=}CH_2$	sp^2	683	133 pm

H–C≡C–H

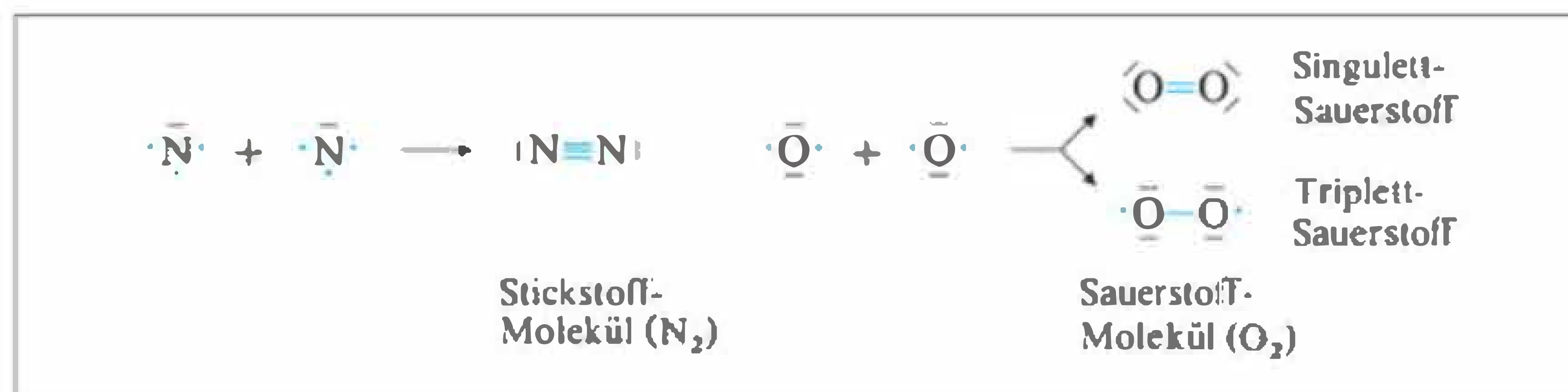
Ethin. Eine Dreifachbindung zwischen zwei C-Atomen führt zum *Ethin*. Die beteiligten C-Atome sind in dem Fall sp-hybridisiert und bilden zwischen sich eine σ-Bindung aus. Die benachbarten p-Orbitale, die jeweils einfach besetzt sind, verschmelzen zu zwei π-Bindungen, die zueinander und zur σ-Bindung senkrecht stehen. An jedem C-Atom hängt noch ein H-Atom. Alle vier Atome stehen in einer Reihe, das Molekül ist *linear*.

! Dreifachbindungen sind kürzer als Doppelbindungen.

Stickstoff und Sauerstoff. Die bei Raumtemperatur gasförmigen Elemente *Stickstoff* (N_2) und *Sauerstoff* (O_2) liegen molekular vor. Sie sind in der Atmosphäre im Verhältnis 4 : 1 enthalten, bleiben aber für die Augen des Menschen unsichtbar.



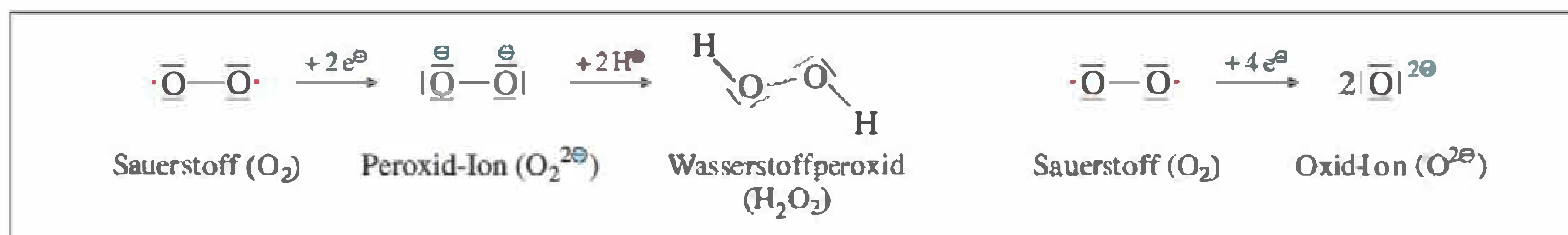
Ein Stickstoffatom hat fünf Valenzelektronen. Man erreicht die Oktett-Struktur in der Valenzstrichformel nur durch die Ausbildung von drei Atombindungen. Für das Molekül N_2 führt dies zur Ausbildung einer ***Dreifachbindung*** zwischen den N-Atomen.





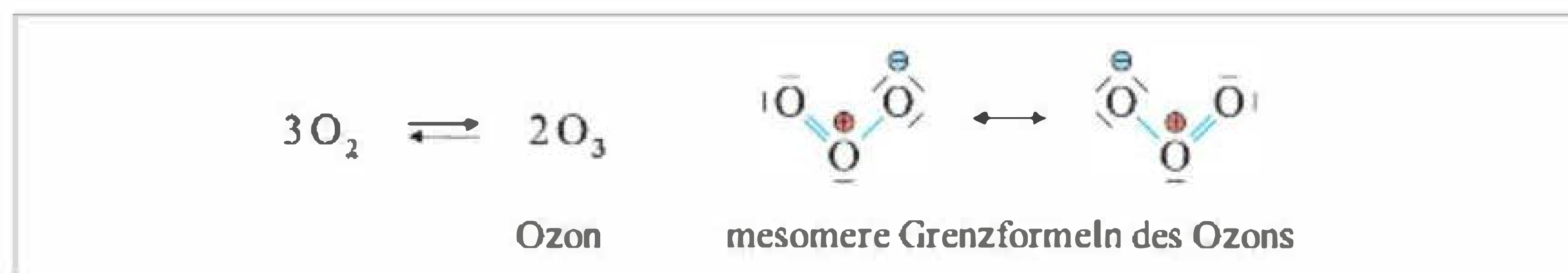
Beim Sauerstoff (O_2) würde man mit analogen Überlegungen eine Doppelbindung zwischen den O-Atomen erwarten. Der Sauerstoff ist zwar in dieser Form *(Singulett-Sauerstoff)* existent, jedoch deutlich energiereicher als in einer Form mit einer Einfachbindung und zwei ungepaarten Elektronen *(Triplett-Sauerstoff)*. Hier ist die Oktettregel nicht erfüllt. Moleküle mit einem ungepaarten Elektron werden als Radikale bezeichnet, sie sind paramagnetisch, d. h., sie werden in ein Magnetfeld hineingezogen. Der normale Luftsauerstoff reagiert als ***Diradikal***, was seine Reaktionsfähigkeit erklärt, z. B. im Vergleich zu Stickstoff, der sehr reaktionsträge ist.

Sobald Sauerstoff zwei Elektronen in die äußere Schale aufnimmt, erfüllt das entstehende *Peroxid-Ion* die Oktettregel. Das zweifach negativ geladene Anion kann zwei Protonen anlagern, es entsteht Wasserstoffperoxid. Dies ist durch die O–O-Bindung immer noch sehr reaktiv, es wird als starkes Oxidationsmittel zum Bleichen verwendet. Erst wenn Sauerstoff vier Elektronen aufnimmt, entstehen zwei stabile *Oxid-Ionen* (☞ Kap. 9.2). Peroxid- und Oxid-Ionen sind keine Radikale mehr, sie sind diamagnetisch, d. h., sie werden von einem Magnetfeld abgestoßen.



Ozon. Sauerstoff kann durch elektrische Entladungen oder Bestrahlung mit UV-Licht in *Ozon* (O_3) umgewandelt werden. Das Ozon-Molekül ist *gewinkelt* gebaut und in sich *polarisiert*. In der *Valenzstrichformel* verteilt sich die negative Ladung unter Verschiebung eines Elektronenpaares auf die beiden endständigen O-Atome. Man bezeichnet dies als *Mesomerie* (☞ Kap. 11.7.1), die verschiedenen Strukturformeln als *mesomere Grenzformeln*. Die Oktettregel ist bei beiden durch die Einführung von Formalladungen erfüllt (☞ Kap. 3.4.8, Angaben zum Kohlenmonoxid). Der Pfeil zwischen den Formeln kennzeichnet *kein* Gleichgewicht, sondern die wechselnde Ladungsverteilung im Molekül.

Mesomerie





Was oben fehlt, macht unten krank

Ozon (O_3) entsteht unter Energiezufuhr aus Sauerstoff (O_2). Es hat eine starke keimtötende Wirkung und ist in höherer Konzentration für den Menschen giftig. 0,02 ppm Ozon sind in der Atmosphäre in der Nähe des Erdbodens immer vorhanden, in Smog-Situationen steigt der Anteil bis auf 0,5 ppm, reizt die Schleimhäute, verursacht Kopfschmerzen und erzeugt Schwindel.

In den oberen Schichten (15 – 50 km) enthält die Atmosphäre bis zu 10 ppm Ozon, das dort unter Einwirkung von UV-Licht ($\lambda < 280$ nm) aus Sauerstoff entsteht. Die Ozonschicht hüllt die ganze Erde ein und hat eine Tiefe von mehreren Kilometern. Das Ozon wirkt wie ein Filter, denn es hält den vergleichsweise kurzwelligen Anteil des Sonnenlichts (UV-B-Strahlung, $\lambda = 280–320$ nm) zurück. Das Ozon zersetzt sich dabei wieder zu Sauerstoff. In der Stratosphäre stellt sich ein natürliches Ozon-Sauerstoff-Gleichgewicht ein. Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs, ☛ Kap. 13.5), die 10 Jahre für den Weg vom Erdboden in die Stratosphäre benötigen, zerstören die Ozonschicht. Die aus den FCKWs freigesetzten Chloratome verwandeln Ozon rasch in Sauerstoff, die Ozonschicht verdünnt sich, es entsteht ein Ozonloch. Als Folge steigt der Anteil an UV-B-Strahlung, der bis zur Erdoberfläche vordringt, was zu einem erhöhten *Hautkrebs-Risiko* führt. Durch die Reduktion des Einsatzes Ozon-schädlicher Gase ist diese Entwicklung inzwischen gestoppt worden.

3

3.4.8 Die polarisierte Atombindung

Solange sich Atome gleicher Art an einer Atombindung beteiligen (z.B. in den Molekülen H_2, Cl_2 oder N_2), sind die Bindungselektronen *symmetrisch* im Raum zwischen und um diese Atome verteilt. Dies gilt auch, wenn sich Atome verschiedener Elemente verbinden, sofern sich die beiden Elemente nur wenig in ihrer *Elektronegativität* (☛ Kap. 3.3.3) unterscheiden. Beispiele hierfür sind Kohlenstoff (EN 2,5) und Wasserstoff (EN 2,1).

Diese Symmetrie ändert sich jedoch dramatisch, wenn Bindungspartner, die sich *deutlich* in ihrer Elektronegativität unterscheiden, eine Atombindung eingehen. Bei den *Halogenwasserstoffen* z.B. zeigt sich, dass die elektronegativeren Halogenatome das bindende Elektronenpaar deutlich zu sich herüberziehen, die Atombindung ist polarisiert.

Dipolmolekül

Die *Richtung der Polarisierung* lässt sich durch Angabe von Partialladungen (δ^+, δ^-) an den jeweiligen Atomen verdeutlichen. Die Halogenwasserstoffe sind aufgrund der räumlichen Ladungstrennung Dipolmoleküle. Da die Elektronegativität bei den Halogenen (Gruppe 17) vom Fluor zum Iod hin abnimmt (☛ Kap. 3.3.3), vermindert sich die Polarisierung der Atombindung in den Halogenwasserstoffen vom HF zum HI hin (↦ = Dipolmoment).





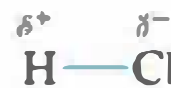
Ein Körper, bei dem die Schwerpunkte der negativen und der positiven Ladung nicht zusammenfallen, wird als **Dipol** bezeichnet.

polarisierte Atombindung

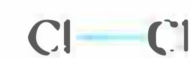
Man kann das Auftreten polarisierter Atombindungen auch so beschreiben, dass hier ein Übergang zwischen einer reinen Ionenbindung und einer reinen Atombindung vorliegt. Im Kochsalz (NaCl) hat die Bindung zu 100% Ionencharakter, im Cl_2-Molekül beträgt dieser 0%. Beim Chlorwasserstoff liegt er mit ca. 20% dazwischen. In der Reihe vom Fluorwasserstoff (HF) zum Iodwasserstoff (HI) nimmt der Ionencharakter der Atombindung *ab*.



Ionenbindung



polarisierte Atombindung

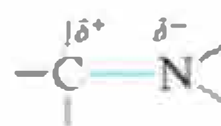


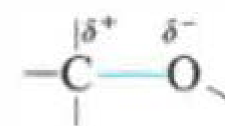
Atombindung

Polarisierte Atombindungen zeigen auch die folgenden Gruppen, die für organische Moleküle typisch sind. Die Richtung der Polarisierung ergibt sich aus den Werten für die Elektronegativität der Elemente (Abb. 3/2). Die Polarisierung der N–H- oder C–N-Bindung ist schwächer als die der O–H- oder C–O-Bindung.

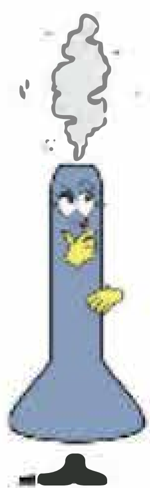










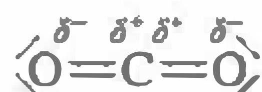


! Die **polarisierte Atombindung** entsteht durch ungleiche Verteilung der gemeinsamen Elektronen zwischen zwei Partnern einer kovalenten Bindung. Der elektronegativere Partner ist negativ polarisiert (δ^-), der andere Partner positiv (δ^+). *Partialladungen* sind schwächer als Ionenladungen.

Der Grad der Polarisierung einzelner Atombindungen innerhalb eines Moleküls ist sowohl für die *physikalischen Eigenschaften* als auch für die chemische *Reaktivität* gegenüber anderen Molekülen bedeutsam. Generell gilt: Gegensinnig polarisierte Atome benachbarter Moleküle ziehen sich an. Dies ist der Ausgangspunkt für verschiedene Wechselwirkungen zwischen Molekülen oder der Startpunkt für eine Reaktion. Um dies genauer zu beschreiben, muss man bei wichtigen Atombindungen die Richtung der Polarisierung kennen.

Auch beim Kohlendioxid (CO_2) mit zwei C=O-Doppelbindungen sind diese Bindungen polarisiert. Da das Molekül linear bebaut ist, besitzt es *kein* Dipolmoment.

Valenzstrichformeln



Kohlendioxid (CO_2)

falsch: 

Kohlenmonoxid (CO)

Schwieriger ist es, die Valenzstrichformel für das giftige Kohlenmonoxid (CO) aufzustellen. Die falsche Formel sieht zunächst plausibel aus: Die zehn Valenzelektronen verteilen sich so, dass jedes Atom im Mittel acht Elektronen um sich herum hat. Weniger plausibel ist, dass sowohl Kohlenstoff als auch Sauerstoff dreibindig sind. Das geht nur, wenn das Kohlenstoffatom formal ein Valenzelektron mehr und das Sauerstoffatom ein Valenzelektron weniger hat. An beiden Atomen stehen dadurch je drei Elektronen für die Dreifachbindung und zwei für das freie Elektronenpaar zur Verfügnng. Die Summe der Valenzelektronen bleibt gleich, die richtige Valenzstrichformel weist an den Atomen jedoch eine Formalladung auf. Dadurch sind Oktettregel und Bindigkeit der Atome im Einklang.

3.4.9 Beispiele für Dipolmoleküle

Wasser. Wasser (H_2O) ist ein *Dipolmolekül*. Dies hängt mit der Polarisierung der Atombindungen und mit der Raumstruktur des Moleküls zusammen. Das Sauerstoffatom hat die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^4$. In seinen Verbindungen ist Sauerstoff zweibindig. Unter dem Einfluss der Bindungspartner erfolgt bei den *s*- und *p*-Orbitalen der 2. Schale eine sp^3-Hybridisierung (☞ Kap. 3.4.5). Anders als beim Kohlenstoff werden zwei der sp^3-Molekülorbitale mit jeweils *zwei eigenen Elektronen* besetzt. Dies sind die *freien Elektronenpaare*

gewinkeltes Molekül

am Sauerstoffatom. Die anderen beiden Orbitale sind einfach besetzt, sie bilden die Atombindungen zum Wasserstoff aus. Der Bindungswinkel beträgt etwa 105°. Wasser ist ein gewinkeltes Molekül (Abb. 3/11). Der gegenüber dem Tetraederwinkel (109,5°) verkleinerte Bindungswinkel erklärt sich aus dem erhöhten Platzanspruch der freien Elektronenpaare am O-Atom.

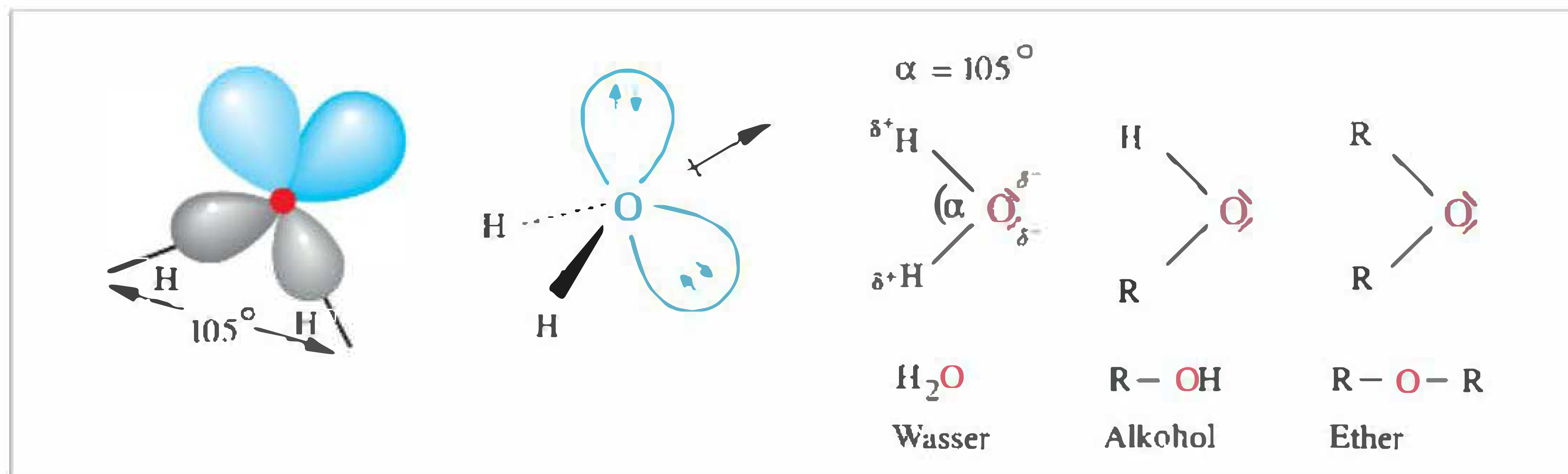


Abb. 3/11 Geometrie des Wassermoleküls und daraus abgeleiteter organischer Moleküle (⟶ = Gesamt-Dipolmoment, R = organische Reste).

Da die O–H-Bindung im Wasser polarisiert ist, verteilt sich die Ladung innerhalb des Moleküls unsymmetrisch. Das negative Ende (δ^-) des Dipols liegt zwischen den freien Elektronenpaaren am O-Atom, das positive Ende (δ^+) zwischen den beiden H-Atomen. Die Polarisierung und der gewinkelte Bau am Sauerstoffatom bleiben bestehen, auch wenn einzelne H-Atome des Wassermoleküls durch organische Reste (R) ersetzt werden (Abb. 3/11). Vom Wasser leiten sich Alkohole und Ether ab (☞ Kap. 13.1 und 13.2).

Ammoniak. Im Ammoniak (NH_3) besitzt der dreibindige Stickstoff, der ebenfalls sp^3-hybridisiert ist, nur *ein* einsames Elektronenpaar. Ammoniak ist ebenfalls *gewinkelt* gebaut, das N-Atom steht an der Spitze einer *Pyramide*. Der Bindungswinkel weicht mit 107° nur wenig vom Tetraederwinkel ab. Durch die Polarisierung der Atombindung entsteht ein Dipolmolekül mit dem negativen Ende (δ^-) am freien Elektronenpaar des N-Atoms. Das positive Ende (δ^+) liegt zwischen den H-Atomen (Abb. 3/12). Beim Ammoniak selbst tritt die Besonderheit auf, dass der Stickstoff innerhalb der Pyramide mit hoher Frequenz von oben nach unten durchschwingt. Das Dipolmoment hebt sich im Mittel auf, wird aber wirksam, sobald Ammoniak sich mit seinem freien Elektronenpaar einem bindungsbereiten Kation

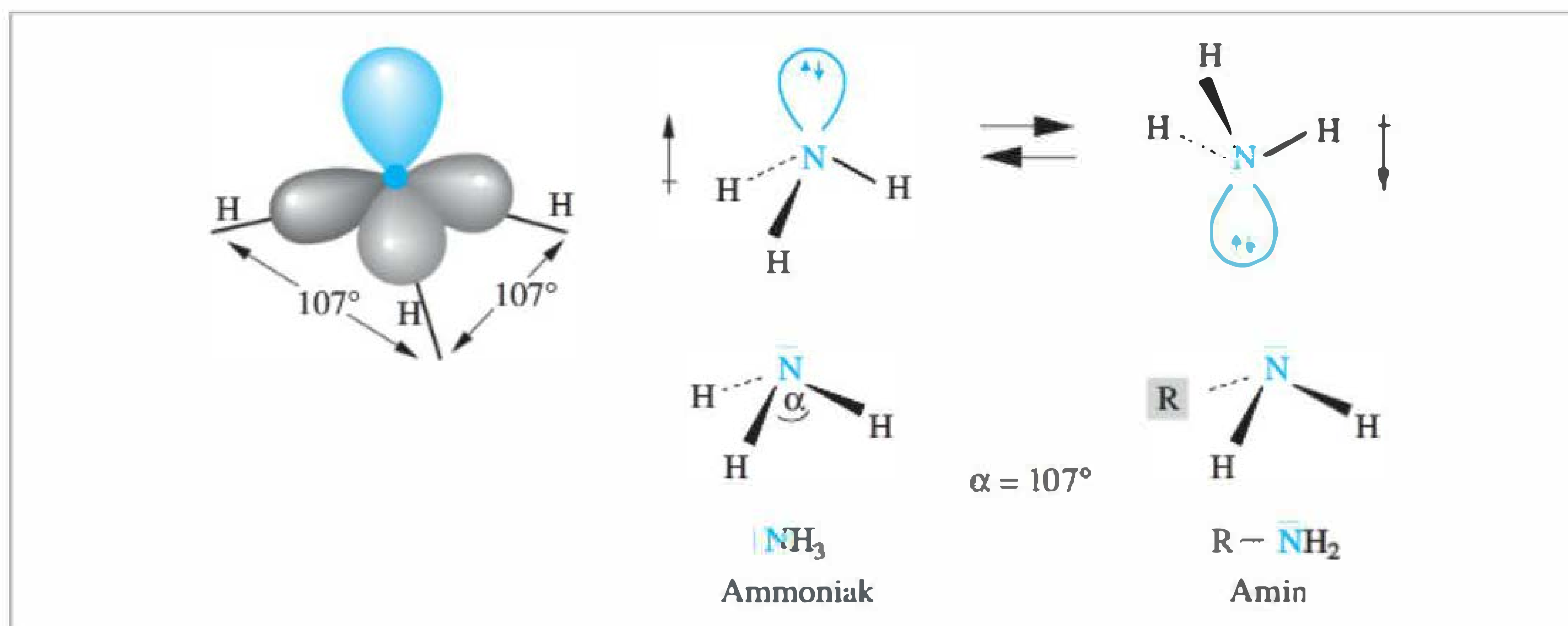


Abb. 3/12 Geometrie des Ammoniakmoleküls und eines Amins (⟶ = Gesamt-Dipolmoment, R = organischer Rest).

nähert. Vom Ammoniak leiten sich die Amine an (Abb. 3/12). Die pyramidale Struktur am Stickstoffatom wird durch den organischen Rest nicht verändert.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Abkürzungen oder Beispiele angeben können:
Valenzelektronen – Oktettregel – metallische Bindung – Ionenbindung – Atombiodung – kovalente Bindung – Edelgaskonfiguration – Metall – Nichtmetall – Legierung – Kation – Anion – Elektronenaffinität – Ionisierungsenergie – Elektronegativität – Salz – Ionengitter – Gitterenergie – gemeinsames/freies Elektronenpaar – Bindigkeit – Summenformel – Strukturformel – Valenzstrichformel – Molekül – Molekülmasse – Bindungslänge – Bindungsenergie – Einfachbindung – Molekülorbital – σ-Bindung – π-Bindung – Doppelbindung – Tetraeder – polarisierte Atombindung – Dipolmolekül – gewinkeltes Molekül – lineares Molekül.

Aufgaben

1. Nennen Sie drei typische Eigenschaften eines Metalls!
2. Gibt es im *Periodensystem* mehr Metalle oder mehr Nichtmetalle? Wo im Periodensystem stehen bevorzugt die *Metalle*, wo die *Nichtmetalle*?
3. Was ist eine *Legierung*? Nennen Sie ein Beispiel!
4. Wenn aus einem Atom ein Ion entsteht, was bleibt *gleich*, was *ändert* sich?
5. Gefragt ist die Veränderung von Eigenschaften bei Hauptgruppenelementen. Ergänzen Sie die Tabelle durch die Angabe „Zunahme" oder „Abnahme"!

Eigenschaft	Innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten	Innerhalb einer Periode von links nach rechts
metallischer Charakter		
Ionisierungsenergie		
Elektronenaffinität	keine durchgängige Tendenz	
Elektronegativität		
Atomradius		
Ionenradius		keine durchgängige Tendenz

6. Geben Sie bei folgenden Beispielen an, ob der *Ionenradius* größer oder kleiner ist als der *Atomradius*: $Na/Na^{\oplus}$, $Cl/Cl^{\ominus}$, $Mg/Mg^{2\oplus}$ und $I/I^{\ominus}$!
7. Ist die Ionenbindung gerichtet?
8. Was sind *Salze*? Welche typischen Eigenschaften haben sie?
9. Geben Sie die *Formeln* an für: Ammoniumchlorid, Calciumfluorid, Eisen(II)-sulfat, Natriumcarbonat, Kupfer(II)-sulfid und Calciumphosphat!
10. Nennen Sie weitere Bezeichnungen für die Atombindung!
11. Geben Sie die *Bindigkeit* für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff an! Welche Verbindungen entstehen, wenn alle Bindungen mit Wasserstoff abgesättigt werden?
12. Geben Sie die *Summenformel* und die *Strukturformel* für Wasser an! Markieren Sie den *Bindungswinkel* und die freien *Elektronenpaare*!
13. Warum ist das Wassermolekül *gewinkelt* gebaut?
14. Welche *Molekülmasse* (M_r) hat eine Verbindung mit der Summenformel CH_4N_2O?
15. *Hydrazin* hat die Summenformel N_2H_4, Kohlendioxid CO_2. Geben Sie die Strukturformeln an!
16. Erläutern Sie am H_2-Molekül die Begriffe *Bindungslänge* und *Bindungsenergie*!
17. Woran lässt sich ein sp^3-Kohlenstoffatom erkennen?
18. Nennen Sie die Unterschiede zwischen einer *C–C-Einfachbindung* und einer *C=C-Doppelbindung*!
19. Welche der folgenden Verbindungen sind *ionisch*, welche *kovalent* aufgebaut: NaI, H_2S, $FeCl_3$, CH_3NH_2, CCl_4?

20. Geben Sie mit Hilfe der EN-Werte (Abb. 3/2) an, bei welchem der Bindungspaare die Atombindung stärker polarisiert ist und welches Atom die partielle negative Ladung trägt?
    a) N–H, O–H
    b) C–O, C–S
    c) C–Cl, C–I
21. Welche der folgenden Moleküle haben ein *Dipolmoment*: I_2, HCl, NaCl, CH_3OH, CH_3NH_2, CH_4, H_2O?
22. Wie viele freie Elektronenpaare besitzen die Moleküle Methan, Ethen und Stickstoff?
23. Geben Sie die Valenzstrichformel für das Narkosemittel Lachgas (N_2O) und den Neurotransmitter Stickstoffmonoxid (NO) an! Welches der beiden Moleküle enthält ein ungepaartes Elektron?

KAPITEL

4 Erscheinungsformen der Materie

Orientierung

Luft, Wasser und Erde stehen für das Leben auf der Erde zur Verfügung. Man stößt hier auf drei Erscheinungsformen der Materie. Wir wollen die Erscheinungsformen näher charakterisieren und dabei auch solche Bindungskräfte beschreiben, die nicht *innerhalb* von Molekülen wirken, sondern *zwischen* diesen. Das Wasser gibt uns hier für ein anschauliches Beispiel: Auf (festem) Eis kann man stehen, im (flüssigen) Wasser schwimmen, mit heißem (gasförmigem) Wasserdampf sterilisieren. Dabei sind es immer nur gewinkelt gebaute Wassermoleküle (H_2O), die in Abhängigkeit von Druck und Temperatur diese Dreiheit erzeugen. Fest, flüssig oder gasförmig sind *physikalische Eigenschaften* eines Stoffes. Beim Wechsel der Erscheinungsform bleibt ein Stoff *chemisch* unverändert.
Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Welche Gesetze bestimmen das Verhalten von Gasen?
- Was ist die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit?
- Was zeichnet den festen Kohlenstoff aus?
- Was sind Phasenumwandlungen?
- Worin unterscheiden sich homogene und heterogene Systeme?

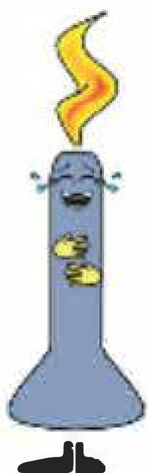
4.1 Aggregatzustände

Aggregatzustand

Die drei *Erscheinungsformen* (Aggregatzustände) der Materie sind gasförmig, flüssig und fest. Die üblichen Abkürzungen g *(gaseous)*, l *(liquid)* und s *(solid)* stammen aus der englischen Sprache.

kinetische Energie

In welchem *Aggregatzustand* sich ein Stoff bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur befindet, hängt einerseits von den Kräften ab, mit denen sich Atome, Ionen oder Moleküle (hier als Teilchen bezeichnet) anziehen. Andererseits kommt es auch auf die *Bewegungsenergie* (kinetische Energie) der Teilchen an. Je größer diese ist, desto mehr Bewegungsspielraum beanspruchen die Teilchen und drängen sich dabei auseinander. Liegt ein Stoff als Gas vor, besitzen die Teilchen eine hohe kinetische Energie (E_{kin}), sie bewegen sich frei im Raum. Bei Flüssigkeiten ist E_{kin} der Teilchen geringer und sie stoßen häufiger zusammen. Es gibt mehr Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, die aber immer noch ihre Position wechseln können. Bei Feststoffen nimmt die Energie weiter ab, die Teilchen sind räumlich fixiert und die Beweglichkeit ist auf Schwingungen gegeneinander begrenzt. Die Ordnung eines Systems wächst von den Gasen über die Flüssigkeiten zu den Feststoffen (Abb. 4/1). *Feststoffe* befinden sich im *Zustand höchster Ordnung*, die Teilchen bilden z.B. Kristallgitter aus.



Beispiel: Nehmen Sie als Bild die Besucher eines Konzertes, die während der Aufführung auf ihren Plätzen sitzen, sich wenig bewegen und allenfalls mit den Nachbarn Kontakt haben. In der Pause begeben sich die Besucher ins Foyer, es setzt mehr Bewegung ein, es ist mehr Platz da und es sind mit vielen anderen Besuchern Begegnungen möglich. Am Ende streben die Besucher aus der Konzerthalle, verteilen sich im Stadtgebiet und haben keinen Kontakt mehr untereinander.

Phasenumwandlung

Von den meisten Stoffen sind alle drei Aggregatzustände bekannt. Bei welcher Temperatur und welchem Druck die Änderung des Aggregatzustandes (auch *Phasenwechsel* oder Phasenumwandlung genannt) eintritt, ist von Stoff zu Stoff verschieden und wird zur Beschreibung der Eigenschaften eines Stoffes herangezogen (☛ Kap. 4.5).

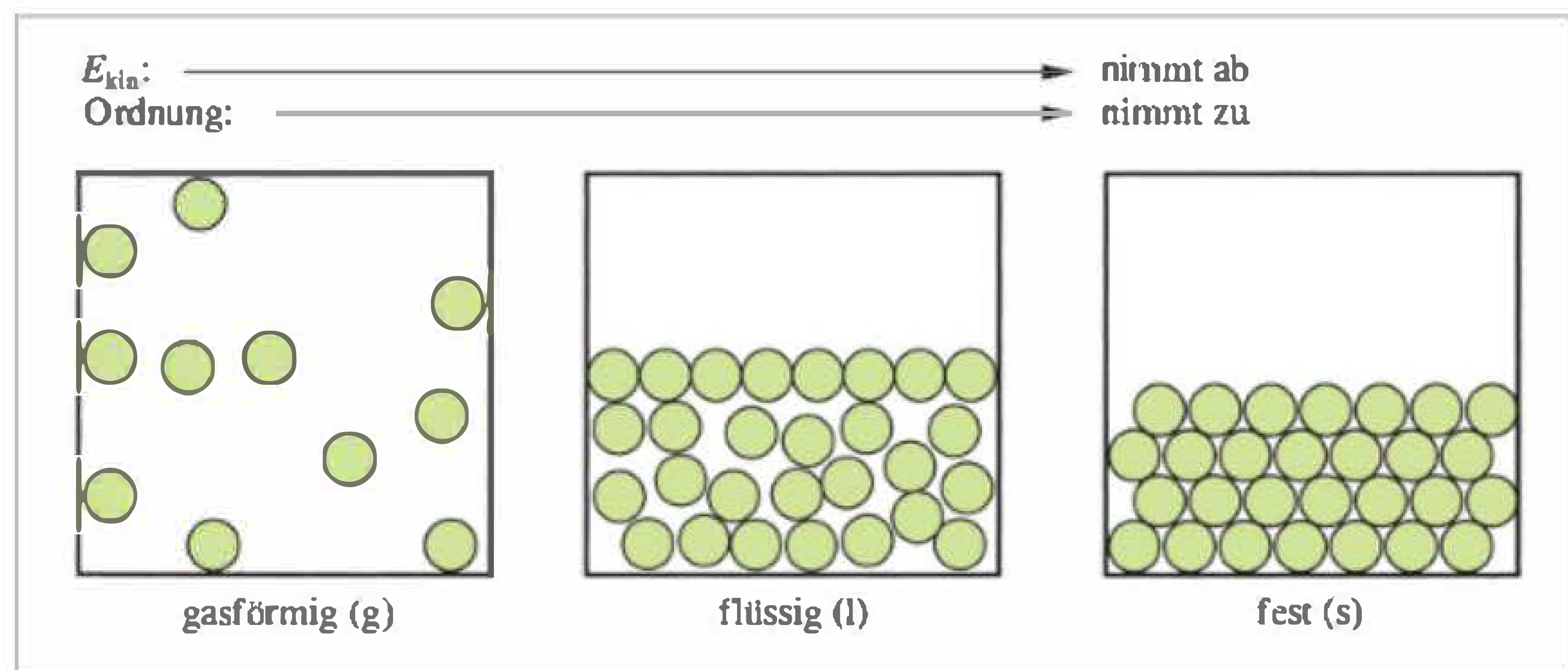


Abb. 4/1 Kinetische Energie und Ordnung von Teilchen in den drei Aggregatzuständen.

4

4.2 Gase

4.2.1 Druck und Druckmessung

Gasdruck. Einige Elemente, z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und die Edelgase, sind bei Raumtemperatur (25 °C = 298 K) gasförmig. Im *idealen Fall* können sich die einzelnen Moleküle oder Atome eines Gases im Raum ungehindert ausbreiten, ohne Anziehungskräfte aufeinander auszuüben. Hat der Raum Wände, so bestimmen diese das *Volumen* des Gases. Die Teilchen führen in dem Raum schnelle Bewegungen aus und stoßen dabei u. a. auf die Gefäßwand (elastische Stöße). Daraus resultiert ein **Druck** *(p)* auf die Wand, da der Druck als Kraft pro Fläche definiert ist. Die Kraft, die insgesamt an der Gefäßwand wirkt, hängt von der *mittleren Geschwindigkeit v* der Gasmoleküle ab. Das Quadrat von *v* ist proportional zur *Temperatur* (*T*, in Kelvin) und umgekehrt proportional zur *Masse m* der Teilchen. Mit zunehmender Temperatur wächst die Geschwindigkeit der Teilchen, da die kinetische Energie größer wird, und der Druck des Gases steigt an.

Druck

$$\text{Druck} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} \quad \text{und} \quad v^2 \sim \frac{T}{m}$$

Druckmessung. Der *Druck (p)* kann mit einem *Manometer* gemessen werden. Ein Quecksilber-Manometer z.B. besteht aus einem Vorratsgefäß mit Quecksilber (Hg), das bei Raumtemperatur flüssig ist. In das Vorratsgefäß taucht ein Steigrohr, das teilweise mit Quecksilber gefüllt und in seinem oberen, geschlossenen Teil evakuiert (luftleer) ist. Lastet der äußere Luftdruck auf der Oberfläche des Quecksilbers, so treibt dieser das Quecksilber im Steigrohr in die Höhe und kann in der Einheit mm Hg auf einer Skala am Steigrohr abgelesen werden (Abb. 4/2). Der bei 0 °C und in Höhe des Meeresspiegels (Normalnull) gemessene Druck ist der sog. Normaldruck, der einer Atmosphäre (atm) entspricht. Die SI-Einheit für den Druck ist *Pascal*: 10^5 Pa = 10^3 hPa = 1 bar.

Normaldruck

! Normaldruck: 760 mm Hg = 760 Torr = 1 atm = 1,013 bar = 1013 Hektopascal (hPa)

Würde man anstelle von Quecksilber Wasser in einem Manometer verwenden, würde die Wassersäule bei Normaldruck auf etwa 10 m (= 1000 cm) hochsteigen, weil Wasser wegen der im Vergleich zu Quecksilber viel geringeren Dichte (1 g/cm³ gegenüber 13,6 g/cm³) keinen so starken Gegendruck aufbaut.

Dies veranschaulicht, dass auf 1 cm² Körperoberfläche ein Luftdruck lastet, der dem Gewicht von 1000 cm³ (= 1 L) Wasser entspricht (1 cm · 1 cm · 1000 cm). Um diesem Druck standzuhalten, baut eine lebende Zelle einen entsprechenden *Gegendruck* (Turgor) im Inneren auf. Daher platzen Zellen, wenn man sie in ein Vakuum bringt (☞ Kap. 5.5.4).

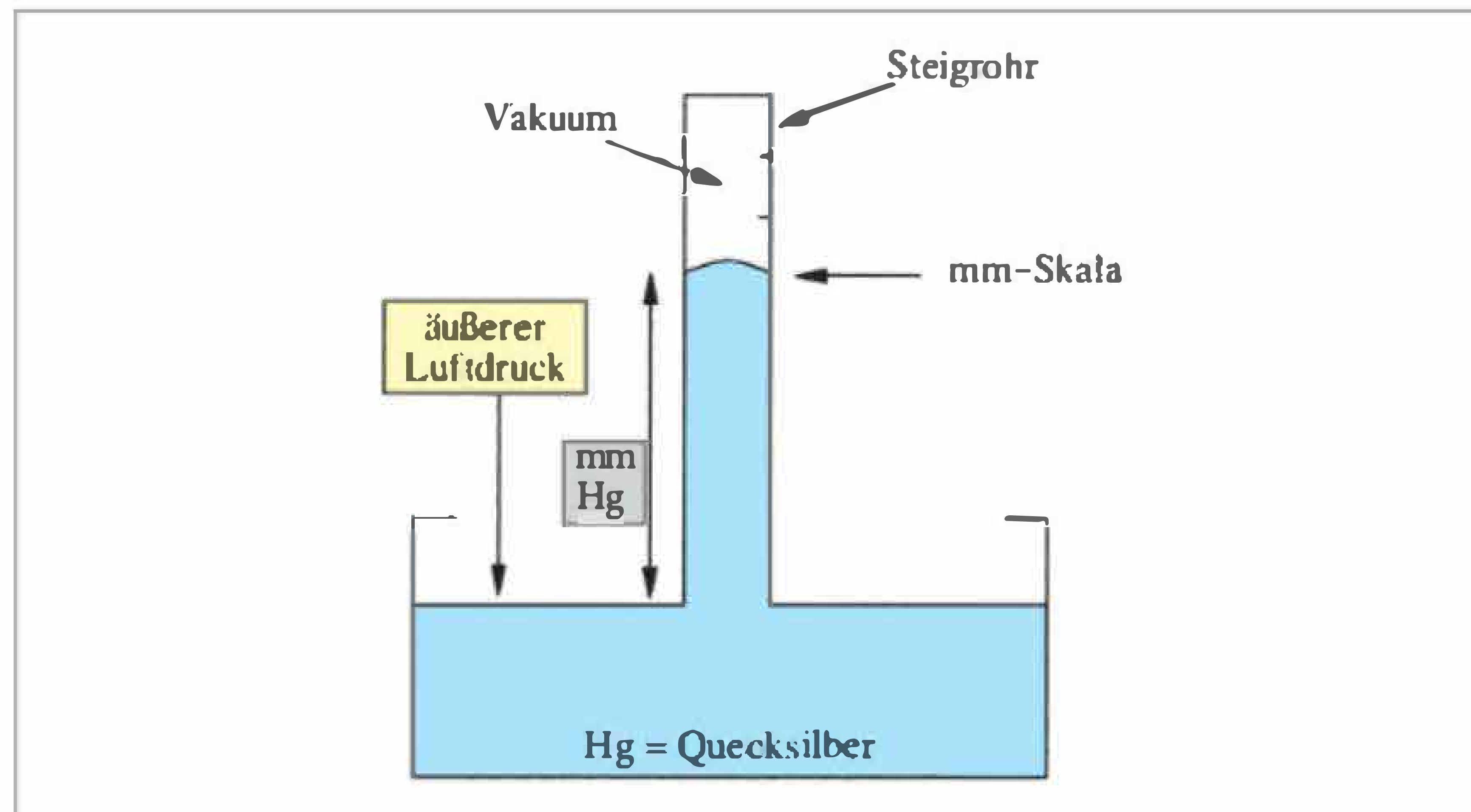


Abb. 4/2 Quecksilber-Manometer.

Quecksilber. Das Metall Quecksilber wird in Manometern und Flüssigkeitsthermometern häufig verwendet, weil es eine hohe Dichte und einen großen, konstanten Ausdehnungskoeffizienten zwischen −10°C und +110°C besitzt. Nachteilig ist seine hohe *Toxizität*. In 1 m^3 Zimmerluft können 12–15 mg Hg enthalten sein. Aus Instrumenten ausgelaufenes Quecksilber, das sich gern in Form kleiner Tröpfchen verteilt und in Ritzen festsetzt, muss unbedingt mit *Schwefel* oder *Zinkstaub* gebunden werden, um Vergiftungen zu vermeiden. Zur Temperaturmessung verwendet man heute auch andere Flüssigkeiten, z. B. Alkohol oder Toluol.

4.2.2 Gasgesetze

Das Verhalten von Gasen wird durch die *Gasgesetze* beschrieben. Hierbei geht man vom Modellsystem eines *idealen Gases* aus, für das man annimmt, dass die Atome oder Moleküle *kein* Eigenvolumen haben und *keine* Wechselwirkungen untereinander zeigen. Es gibt in Wirklichkeit kein Gas, das die Bedingungen eines idealen Gases erfüllt. Trotzdem lassen sich die einfachen Gasgesetze in erster Näherung auch auf Gase wie Stickstoff oder Sauerstoff anwenden. Die Beschreibung durch die Gasgesetze ist umso genauer, je höher man die Temperatur und je kleiner man den Druck wählt.

ideales Gas

Druck (p), Volumen (V) und Temperatur (T) sind Zustandsgrößen. Es gibt eine einfache Beziehung zwischen diesen Zustandsgrößen und der Stoffmenge n (in mol), die sog. Zustandsgleichung für ideale Gase.

Zustandsgrößen

allgemeines Gasgesetz

! Allgemeines Gasgesetz: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

p = Druck (in Pa)
V = Volumen (in m^3)
n = Stoffmenge (in mol)
R = allgemeine Gaskonstante (8,31 $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
T = Temperatur (in K)

Die allgemeine Gaskonstante R besitzt für alle idealen Gase den gleichen Wert, der sich experimentell bestimmen lässt. Für die Temperatur verwendet man die Temperaturskala in K (Kelvin). Der absolute Nullpunkt (0 K) entspricht −273,15°C.

absoluter Nullpunkt

Aus dem Gasgesetz folgt, dass das Volumen eines Gases der Temperatur proportional ist ($V \approx T$), d. h. wird ein Gas erwärmt, dehnt es sich aus (Abb. 4/3 a). Auf der anderen Seite ist das Volumen eines Gases umgekehrt proportional zum Druck ($V \approx p^{-1}$), d. h. steigt der Druck, nimmt das Volumen ab (Abb. 4/3 b). Bleibt das Volumen konstant (V = const.), steigt der Druck mit der Temperatur ($p \sim T$). Ein Beispiel für Letzteres ist der Dampfkochtopf.

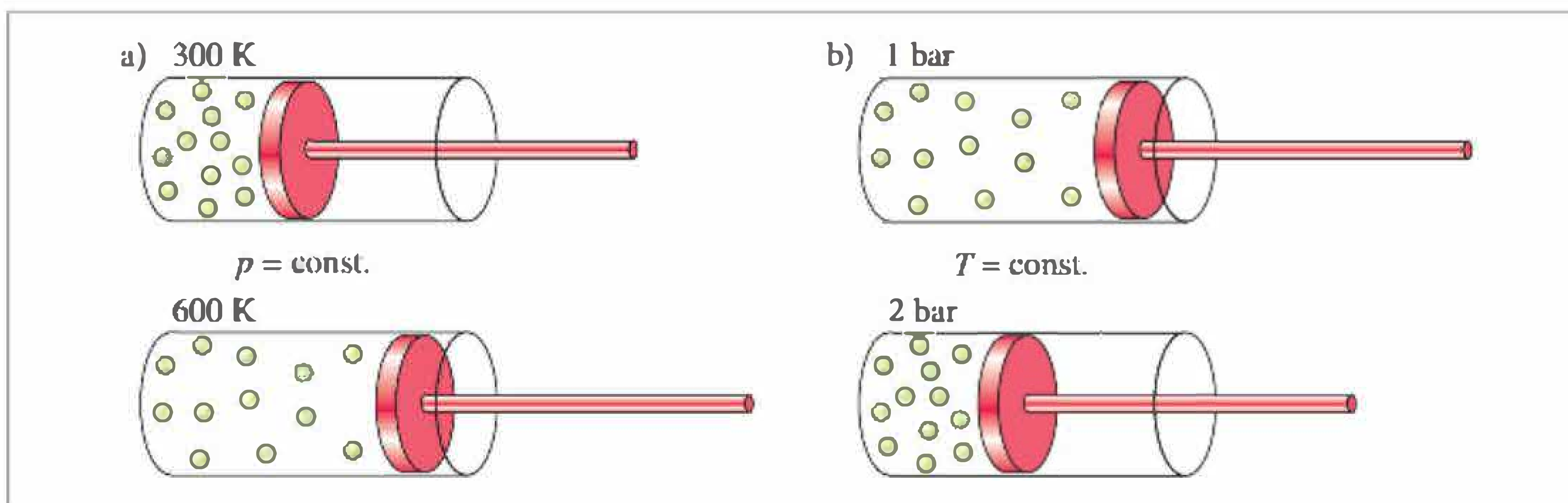


Abb. 4/3 Gas, eingeschlossen in einem Zylinder mit beweglichem Stempel. a) $V \approx T$ (p = const.); b) $V \approx p^{-1}$ (T = const.).

Molvolumen

Molvolumen. Mit dem allgemeinen Gasgesetz lässt sich für 1 mol ($n = 1$) eines idealen Gases unter *Normbedingungen* (0 °C, 1,013 bar) ein Volumen von 0,0224 m³ (= 22,4 L) errechnen. Dieses Volumen ist das *Molvolumen* (V_m mit der Einheit L/mol) unter Normbedingungen. Da 1 mol eines Stoffes $6 \cdot 10^{23}$ Moleküle enthält (Avogadro-Konstante, ☞ Kap. 1.5), befindet sich diese Anzahl Moleküle bei idealen Gasen unter Normbedingungen in einem Volumen von 22,4 L. Diesen Wert kann man problemlos auch auf *reale Gase* (z. B. N_2, CO_2) anwenden, die Abweichung ist gering.

> **!** Das *Molvolumen* (V_m) ist das Volumen, das 1 mol eines Gases einnimmt.
> V_m beträgt unter Normbedingungen 22,4 L.

4.3 Flüssigkeiten

Beim Abkühlen eines Gases nimmt die kinetische Energie E_{kin} der Teilchen ab: Die Teilchen bewegen sich langsamer und nähern sich unter dem Einfluss intermolekularer Anziehungskräfte einander und verlieren an Beweglichkeit. Schließlich bildet sich eine *Flüssigkeit*. Durch die Abkühlung hat ein Phasenwechsel gasförmig → flüssig stattgefunden, dabei entsteht zwischen Gas und Flüssigkeit eine *Grenzfläche*, z. B. in Form einer Wasseroberfläche. Flüssigkeiten sind beweglich und lassen sich in Gefäßen „einsperren", sie haben selbst keine feste Form. Anders als bei Gasen hat der Druck auf das Volumen von Flüssigkeiten nur wenig Einfluss.

Bei welchen Temperaturen ein chemisches Element oder eine Verbindung unter Normaldruck flüssig ist, hängt u. a. von den Anziehungskräften der Atome bzw. Moleküle untereinander und von deren Masse ab. Der Flüssigkeitsbereich des Quecksilbers liegt z. B. zwischen – 39 °C und + 357 °C, der des Wassers zwischen 0 °C und 100 °C. Von den chemischen Elementen sind insgesamt nur drei bei Raumtemperatur flüssig: Gallium (Ga), Brom (Br) und Quecksilber (Hg).

Oberflächenspannung

Oberflächenspannung. Durch Gravitationskräfte werden die Moleküle einer Flüssigkeit nach unten (zur Erde hin) gezogen und breiten sich auf festen Unterlagen aus. Flüssigkeiten haben jedoch eine gekrümmte Oberfläche und können Tröpfchen bilden. Zur Erklärung muss man wissen, dass Teilchen sich auch dann anziehen, wenn sie keine chemische Bindung untereinander ausbilden. Man spricht allgemein von *van-der-Waals*-Kräften, die im Vergleich zur chemischen Bindung schwach sind. Diese Kräfte wirken umso stärker, wenn Dipolmoleküle vorliegen oder wenn die Moleküle groß und polarisierbar sind. Während ein Teilchen im Inneren einer Flüssigkeit von den Teilchen in der Umgebung von allen Seiten gleich stark angezogen wird, wirkt auf Teilchen an der Oberfläche nur eine Anziehung zur Flüssigkeit hin (Abb. 4/4). Die sog. *Oberflächenspannung* ist ein Maß für die nach innen gerichteten Kräfte an der Oberfläche einer Flüssigkeit. Diese Kräfte bewirken, dass eine

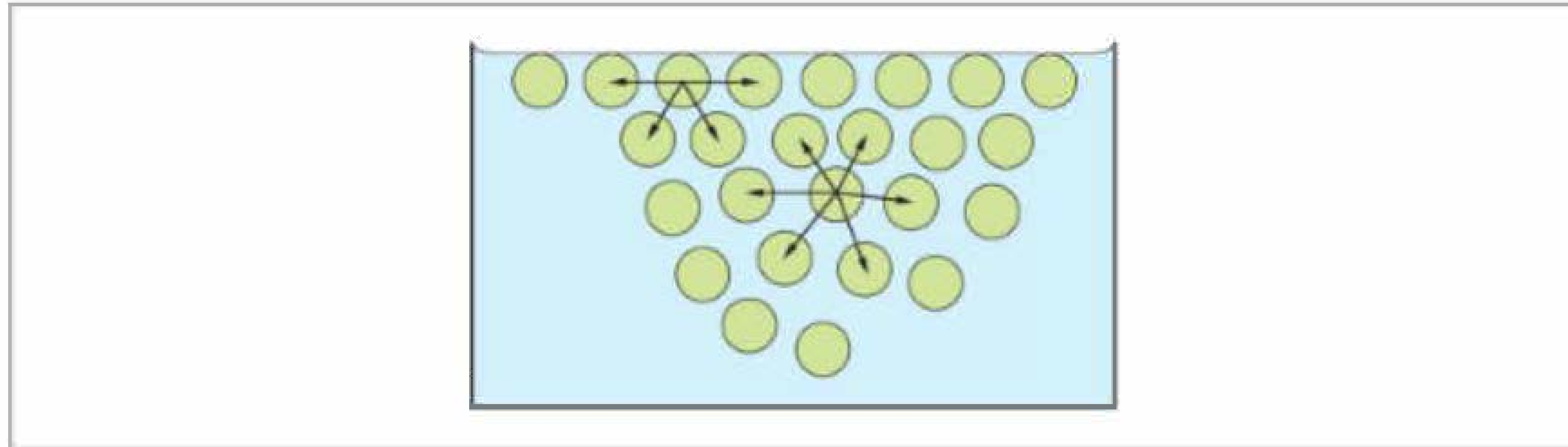


Abb. 4/4 Schematische Darstellung der intermolekularen Anziehungskräfte im Inneren und an der Oberfläche einer Flüssigkeit.

Flüssigkeit die Tendenz hat, auf einer festen Unterlage eine möglichst kleine Oberfläche auszubilden. Flüssigkeitstropfen nehmen deshalb eine kugelförmige Gestalt an.

Viskosität. Flüssigkeiten sind in ihren Fließeigenschaften z. B. durch Röhren oder Kapillaren nicht gleich. Als Viskosität bezeichnet man die Eigenschaft, dem Fließen einen Widerstand entgegenzusetzen. Dieser hängt von der Stärke der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen in der Flüssigkeit ab. Die Viskosität einer Flüssigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, mit steigendem Druck hingegen zu. Ein Öl wird z. B. bei tieferen Temperaturen zähflüssig.

4

4.4 Feststoffe

Sind die anziehenden Kräfte zwischen Atomen, Ionen oder Molekülen so stark geworden, dass keine freie Beweglichkeit mehr möglich ist, dann bilden die Teilchen geordnete Verbände (z. B. Kristallgitter). Die Stoffe verdichten sich und werden fest, d. h., *Form* und *Volumen* sind definiert. An ihrem Platz fixiert, haben die Teilchen nur noch eine geringe kinetische Energie, sie können noch gegeneinander schwingen und sich um sich selbst drehen. Erst am absoluten Nullpunkt (0 K) hört definitionsgemäß jede Bewegung auf, die Materie ist erstarrt.

Kristalline Feststoffe sind ein Merkmal der *unbelebten Natur*. Viele organische Moleküle, die in der belebten Natur eine Rolle spielen, kristallisieren erst unter geeigneten Bedingungen im Labor, wenn sie aus den Lebenszusammenhängen herausgefallen sind. Selbst *DNA*, *Enzyme* und *Proteine* können für Strukturuntersuchungen kristallisiert werden.

kristallin

Kristallgitter. In einem *kristallinen Feststoff* bilden die beteiligten Teilchen ein sich wiederholendes dreidimensionales Gerüst, ein *Kristallgitter*. In Abhängigkeit von der Größe und Ladung der beteiligten Teilchen können Kristallgitter verschieden aussehen. Die Teilchen versuchen, unter den jeweils gegebenen Bedingungen die energetisch günstigsten Plätze im Raum einzunehmen. Der innere Aufbau eines Kristalls spiegelt sich in der äußerlich sichtbaren *Kristallform* (z.B. kubisch, hexagonal, oktaedrisch, monoklin) wider. Die exakte Kristallform und die Abstände der Atome lassen sich mit Hilfe von Röntgenstrahlen ermitteln, die am Kristallgitter unterschiedlich gebeugt werden. Mit verfeinerten Methoden können sogar die einzelnen Atome eines Moleküls und damit die Molekülstruktur als Ganzes sichtbar gemacht werden (*Röntgenstrukturanalyse*, ☞ Kap. 23.5).

Modifikationen

Modifikationen von Elementen. Die meisten Elemente, insbesondere die Metalle (mit Ausnahme von Quecksilber und Gallium), sind bei Raumtemperatur Feststoffe. Manche bilden beim Kristallisieren unter bestimmten Bedingungen unterschiedliche Kristallstrukturen aus. Man sagt dann, dass ein Element in verschiedenen Modifikationen existiert, die sich in Aussehen und Eigenschaften unterscheiden. Zinn (Sn) z.B. geht bei 13,2 °C von der weißen in die graue Modifikation über, dabei zerfällt der ursprüngliche Metallverband in feine Kristalle. Dies macht sich in unterkühlten Kirchen u. U. sehr unangenehm bemerkbar, da Orgelpfeifen aus Zinn bestehen. Der reaktionsfähige, sehr giftige weiße Phosphor (P)

wandelt sich beim Erhitzen auf 250 °C in roten und beim weiteren Erhitzen in schwarzen Phosphor um, Letzterer ist als einziger kristallin.

amorph

Amorph. Neben den kristallinen kennt man *amorphe Feststoffe*. Bei ihnen besitzen die die Teilchen auch feste Plätze in der Stoffmatrix, aber keine durchgehend regelmäßige Anordnung. Beispiele sind Aktivkohle, roter Phosphor, Puder oder Heilerde. Schwieriger einzuordnen sind *Glas*, *Leim* und einige *Kunststoffe*, die ebenfalls amorph sind. Man bezeichnet sie auch als erstarrte Flüssigkeiten *(unterkühlte Schmelzen)*.

Diamant, Graphit

Modifikationen des Kohlenstoffs. Reiner Kohlenstoff existiert als farbloser *Diamant*, den große Härte und hohe Lichtbrechung auszeichnen, und als schwarzer *Graphit*, der weich und undurchsichtig ist. Beide Modifikationen sind kristallin.

Im Diamant sind die Kohlenstoffatome sp^3-hybridisiert (☞ Kap. 3.4.5), jedes C-Atom ist tetraedrisch von vier anderen C-Atomen umgeben. Die Struktur (Abb. 4/5) setzt sich regelmäßig in alle drei Raumrichtungen fort. Es bilden sich Oktaeder-förmige, durchsichtige Kristalle. Beim Erhitzen unter Luftausschluss verwandelt sich Diamant in Graphit, beim Erhitzen an der Luft verbrennt Diamant zu Kohlendioxid.

Die Kohlenstoffatome des *Graphits* sind sp^2-hybridisiert und bilden flache, aneinandergereihte Sechsringe, die sich beim Kristallisieren in Schichten übereinander lagern (Abb. 4/5). Die Elektronen der p_z-Orbitale (☞ Kap. 3.4.7) sind in den Schichten delokalisiert, d. h., Graphit leitet den elektrischen Strom in Richtung der Schichten, aber nicht senkrecht dazu *(Anisotropie)*. Bei 1400 °C und hohem Druck (5 GPa) lässt sich Graphit in Diamant umwandeln.

Graphen

2004 wurde aus Graphit ein neues Material, Graphen, hergestellt. Es besteht aus einer einzigen Graphitschicht und sieht wie ein molekularer Maschendraht aus, der sich aus Kohlenstoffatom-Sechsringen (alle C-Atome sp^2-hybridisiert) aufbaut. Solche Wabenfolien sind 125-mal zugfester als Stahl und lassen sich wegen ihrer elektrischen Eigenschaften in superdünne Halbleiter umwandeln. Außerdem kann man die Wabenfolie zu winzigen

Tab. 4/1 Vergleich der verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs.

Modifikation	Eigenschaften	Verwendung
Diamant	sehr hart, farblos, stark lichtbrechend, nicht leitfähig	Bohrer, Schleifmittel, Achslager, Schmuck
Graphit	sehr weich, schwarz, undurchsichtig, leitfähig	Schmiermittel, Elektroden, Bleistiftminen
Fullerene (Graphen)	Käfigmoleküle (farbig), Wabenfolie und Nanoröhren (transparent, zugfest, leitfähig)	Transport von Arzneistoffen, Mikrochip-Technik, Wasserstoffspeicher, Solarzellen

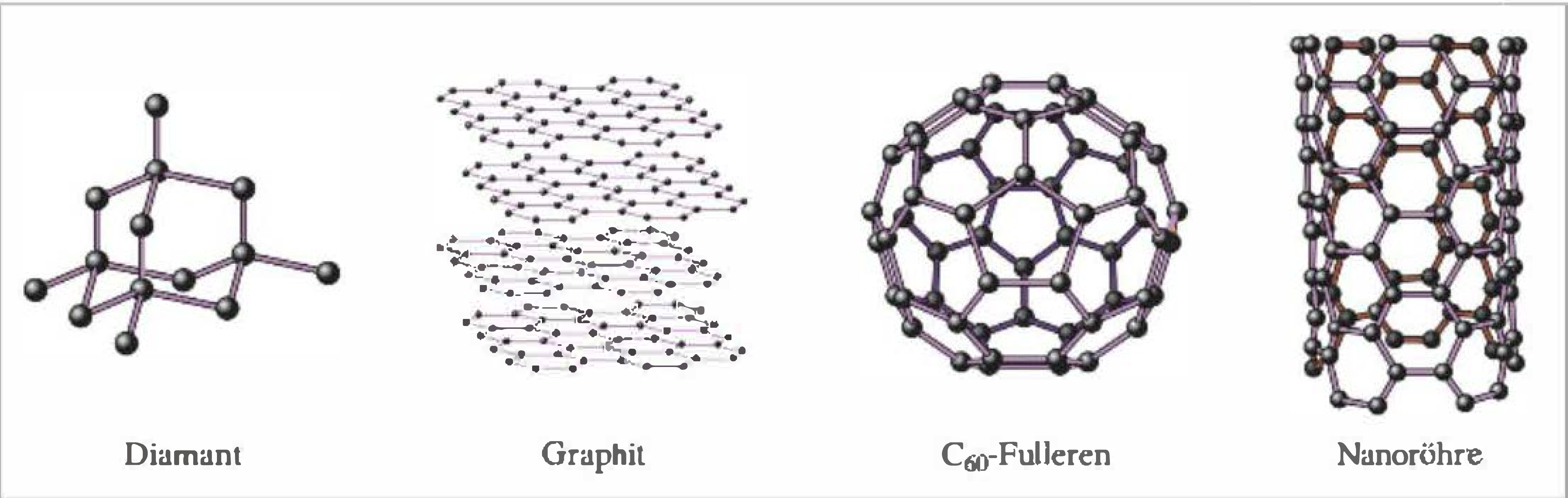


Abb. 4/5 Schematische Darstellung der verschiedenen Kohlenstoff-Modifikationen.

Kohlenstoff-Nanoröhren (Durchmesser 1–2 nm) aufrollen, die den Strom 1000-mal besser leiten als z. B. Kupfer, die Wasserstoff speichern und z.B. Gene in eine Zelle einschleusen können. Graphen und den daraus hervorgehenden Nanoröhren (Abb. 4/5) wird in den Materialwissenschaften eine große Zukunft vorhergesagt.

Fullerene

Zusätzlich zu den genannten Modifikationen Diamant und Graphit (Tab. 4/1) wurden 1985 käfigartige Kohlenstoffmoleküle entdeckt, die **Fullerene**. Das dunkelbraune, kristallisierbare C_{60}-Fulleren erinnert an einen Fußball (Abb. 4/5), es löst sich weinrot in organischen Lösungsmitteln. Die Struktur baut sich aus 60 *sp*^{2}-hybridisierten C-Atomen auf (☞ Kap. 3.4.7), die ein Netz von Fünf- und Sechsringen bilden. Die Fullerene lassen sich aus Graphit im Lichtbogen gewinnen, neben dem C_{60}-Fulleren entstehen dabei noch andere Käfigmoleküle (C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{80} usw.), von denen jedes eine eigene Modifikation des Kohlenstoffs darstellt.

Kohlenstoff ist strukturbegabt. Durch die Vielfalt seiner Modifikationen zeigt der Kohlenstoff, dass er *strukturbegabt* ist. In den tieferen Erdschichten wird Kohlenstoff in das härteste irdische Material, den Diamanten, verdichtet, weiter oben tritt er als Graphit und Kohle (amorph) in Erscheinung und im Labor lässt er sich in Werkstoffe mit faszinierenden Eigenschaften verwandeln. In seinen Verbindungen pendelt Kohlenstoff hinsichtlich der *Oxidationsstufen* (☞ Kap. 9.6.1) zwischen den Extremen Methan und Kohlendioxid, die bei Raumtemperatur beide unsichtbar sind.

1. Kohlenstoff hat eine Affinität zum Wasserstoff und ist im Methan (CH_4) vollständig reduziert.
2. Kohlenstoff verbindet sich leicht mit Sauerstoff und ist im Kohlendioxid (CO_2) vollständig oxidiert.

Zwischen diesen Extremen liegt die Vielfalt der Organischen Chemie (ab ☞ Kap. 11) mit mehreren Millionen Kohlenstoffverbindungen, die ein Spiegelbild der Fähigkeiten des Kohlenstoffs sind.



Feinstaub aus dem Laserdrucker

Feinst verteilte feste Teilchen in der Luft mit einer Partikelgröße < 100 nm (sog. Nanopartikel) gelten als lungengängiger Feinstaub. Die Feinstaubbelastung durch Auto- und Industrieabgase ist schon lange ein Thema. Hinzu kommt, dass Feinstaub auch von Laserdruckern in die Umgebung abgegeben wird und die für den Straßenverkehr festgelegten Grenzwerte z. T. deutlich übersteigt. Der Feinstaub stammt aus den Tonerkassetten, in denen das Pulver enthalten ist, das für die Erzeugung des Druckbildes in einem elektrofotografischen Verfahren benötigt wird. Der Toner besteht überwiegend aus *Rußpartikeln* (amorpher Kohlenstoff), die durch das Druckverfahren auf dem Papier fixiert werden. Es ist unvermeidlich, dass Teile des Toners mit der Luftkühlung des Laserdruckers in die Umgebung gelangen. Gesundheitliche Folgen einer Feinstaubexposition können Dauerschnupfen, Nebenhöhlenentzündungen und Asthma sein, bis hin zu Lungenkrebs. Daher sollten Laserdrucker in gut gelüfteten, vom Arbeitsplatz getrennten Räumen betrieben werden.

4.5 Phasenumwandlungen

Schmelzpunkt
Siedepunkt

Schmelz- und Siedepunkt. Viele Substanzen gehen bei *Änderung der Temperatur* und/oder *des Drucks* in einen anderen Aggregatzustand (eine andere Phase) über: z.B. von fest in flüssig oder von flüssig in gasförmig und umgekehrt (Abb. 4/6). Die Kenngrößen für die Phasenumwandlung sind der *Schmelz- oder Gefrierpunkt* (Übergang fest → flüssig) und der *Siedepunkt* (Übergang flüssig → gasförmig). Die zugehörigen Temperaturen sind bei vorgegebenem Druck für eine Substanz charakteristisch, d. h., man kann eine Substanz mit Hilfe ihres Schmelz- und Siedepunktes identifizieren. Die Kenngrößen verändern sich, wenn eine Substanz durch andere Substanzen verunreinigt ist. Es kommt dann zur Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung. Die Schmelz- und Siedepunkte von Reinsubstanzen können in Tabellenwerken nachgeschlagen werden.

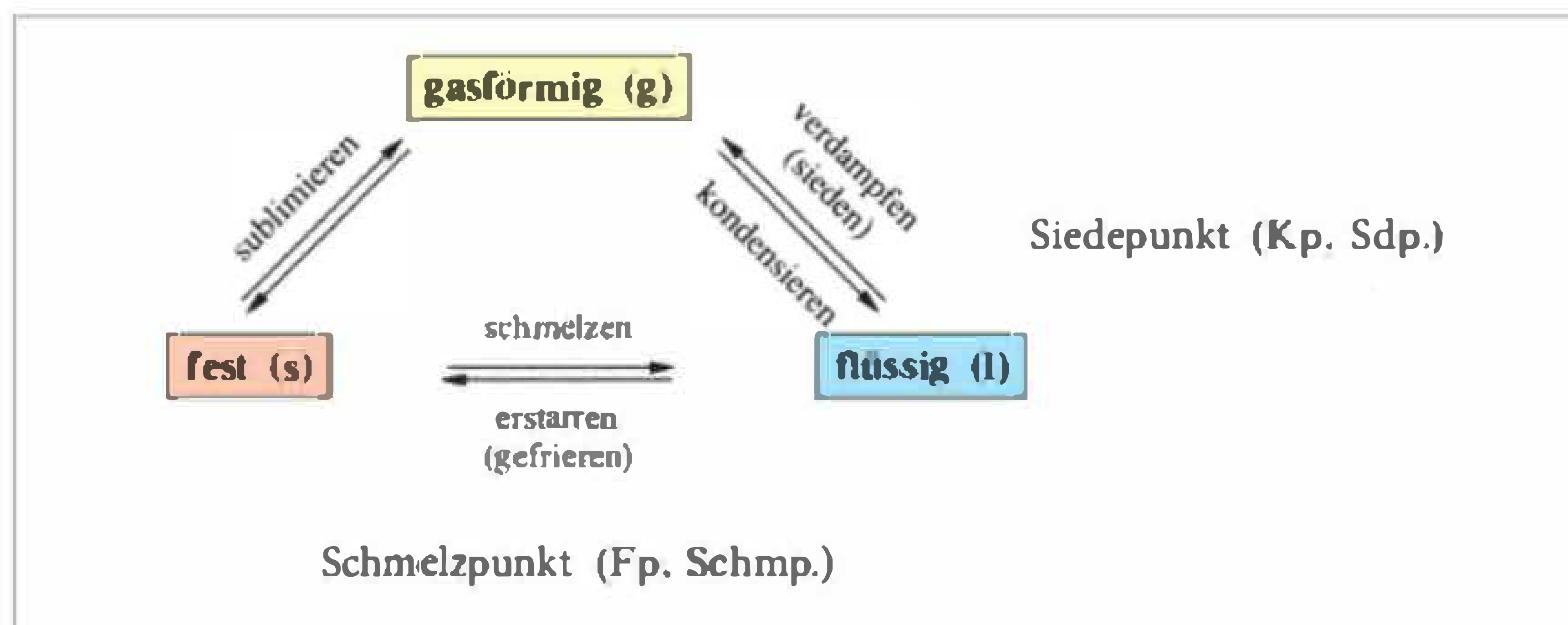
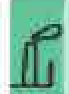


Abb. 4/6 Phasenumwandlungen.

Schmelz- und Siedepunkt sind **Reinheitskriterien** für eine gegebene Reinsubstanz.

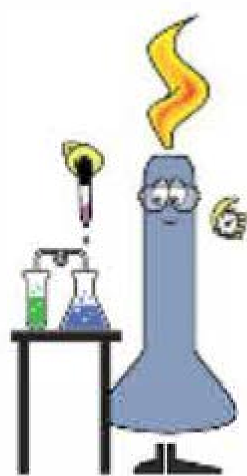


Kochsalz im Winter

Löst man 1 mol Kochsalz (NaCl, 58,5 g) in 1 L Wasser, so *erhöht* sich der Siedepunkt des Wassers um etwa 0,5 °C, der Gefrierpunkt *erniedrigt* sich um etwa 2 °C. Letzteres wird im Winter genutzt, um die Straßen eisfrei zu halten. Je tiefer die Außentemperatur sinkt, desto mehr Salz muss gestreut werden, um die Rutschgefahr zu minimieren. Alles hat jedoch seinen Preis: Die Salzbelastung für die Böden, das Grundwasser und die fließenden Gewässer ist erheblich, mit der Folge, dass z.B. Bäume an den Straßen absterben oder der Chlorid-Gehalt in den Gewässern auf über 250 mg/L ansteigt, so dass diese als Quelle für Trinkwasser nicht mehr geeignet sind.

Schmelz- und Verdampfungswärme

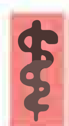
Schmelz- und Verdampfungswärme. Beim Schmelzen eines Feststoffes bzw. beim Verdampfen (Sieden) einer Flüssigkeit muss Energie zugeführt werden, um die Phasenumwandlung zu vollziehen. Die *Schmelz-* bzw. *Verdampfungswärme* (in kJ/mol) wird der Umgebung entzogen. Umgekehrt verläuft das Erstarren einer Flüssigkeit bzw. die Kondensation eines Dampfes unter Abgabe entsprechender Wärmebeträge an die Umgebung. Aufzuwendende Energiebeträge erhalten ein positives Vorzeichen (der Vorgang ist *endotherm*), frei werdende Wärme ein negatives Vorzeichen (der Vorgang ist *exotherm*).



Während einer Phasenumwandlung bleibt die Temperatur des Systems trotz Wärmezufuhr bzw. Wärmeabgabe so lange *konstant*, bis sämtliche Teilchen des Systems in derselben Phase vorliegen. Die zugeführte Wärme dient beim Schmelzen eines Feststoffes dazu, die Teilchen aus dem Kristallgitter loszulösen und mit einer für den flüssigen Zustand erforderlichen *kinetischen Energie* auszustatten. Entsprechendes gilt beim Wechsel flüssig → gasförmig. Der Zuwachs an Bewegungsenergie der Teilchen ist bei diesem Wechsel größer, entsprechend ist die Verdampfungswärme in der Regel *größer* als die Schmelzwärme.

Verdunsten

Verdunsten. Die Bewegungsenergie (= kinetische Energie) der Teilchen einer Flüssigkeit ist infolge von Zusammenstößen keineswegs gleich. Es wird immer einige Teilchen geben, die genügend Energie besitzen, um auch unterhalb des Siedepunktes den Flüssigkeitsverband zu verlassen und in den Gasraum überzugehen. Solange die Temperatur unter dem Siedepunkt liegt, bezeichnet man den Vorgang als **Verdunsten**. Auch beim Verdunsten wird der Flüssigkeit bzw. der Umgebung Wärme entzogen, sie kühlt sich ab.



Abkühlung durch Schwitzen

Wird es dem Menschen zu warm, beginnt er zu schwitzen. Der Wasseranteil des Schweißes verdunstet auf der Körperoberfläche. Der Vorgang entzieht dem Körper Wärme entsprechend der Verdampfungswärme des Wassers (40,7 kJ/mol). Dadurch wird die Körpertemperatur reguliert. Unter normalen Lebensbedingungen verliert der Mensch

500 – 600 mL Wasser pro Tag, bei Sportlern und Schwerarbeitern sind bis zu 4 L pro Tag möglich. Die Werte sind nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung abhängig.

Der abkühlende Effekt beim Verdampfen einer Flüssigkeit wird auch medizinisch genutzt. Durch Aufbringen von leicht siedendem Ethylchlorid (☞ Kap. 11.4.2) auf die Haut tritt beim Verdunsten eine so starke Abkühlung der betroffenen Hautpartien ein (*„vereisen"*), dass kleine lokale chirurgische Eingriffe schmerzfrei vorgenommen werden können.

Der Siedepunkt ist vom Druck abhängig. Da auch unterhalb des Siedepunktes ein Teil der Flüssigkeitsmoleküle in die Gasphase übertritt, stellt sich bei jeder Temperatur ein definierter Dampfdruck *(Sättigungsdampfdruck)* über der Flüssigkeit ein. Entspricht der Dampfdruck über der Flüssigkeit dem äußeren Luftdruck, dann siedet die Flüssigkeit. Verringert man den Druck über einer Flüssigkeit, so *sinkt* der Siedepunkt. Dies nutzt man im Labor und in der Technik, indem man Flüssigkeiten in speziellen Apparaturen durch Anlegen eines Vakuums verdampfen lässt. Die Abhängigkeit vom Luftdruck macht verständlich, warum Wasser im Hochgebirge z.B. schon bei 85 °C siedet und man dort Mühe hat, Nahrungsmittel gar zu kochen. Umgekehrt *erhöht* sich der Siedepunkt und damit die Dampftemperatur, wenn man den Dampf einer siedenden Flüssigkeit in einem geschlossenen Behälter hält, in dem sich ein Druck aufbauen kann, der größer als 1,013 bar ist. Im Fall von Wasser werden die so erreichbaren höheren Temperaturen zur Beschleunigung des Kochvorgangs *(Dampfdrucktopf)* oder zum *Sterilisieren* von Geräten in Medizin und Technik genutzt. In sog. *Autoklaven* werden Temperaturen zwischen 121 und 134 °C eingestellt (entsprechend einem Druck von 2 – 4 bar), um innerhalb von ca. 15 Minuten auch hochpathogene Krankheitserreger abzutöten.

Phasendiagramm

Im Phasendiagramm (Zustandsdiagramm) des Wassers (Abb. 4/7) erkennt man die Druck-Temperatur-Abhängigkeit *(Dampfdruckkurve)*, wenn man die Grenzlinie zwischen blauer und gelber Fläche entlanggeht. Die *Schmelzkurve* (Grenzlinie zwischen rot und blau) ist leicht nach links geneigt (negative Steigung), d. h., bei hohem Druck (> 10 bar) bleibt Wasser auch bei Temperaturen unter 0 °C flüssig. Dampfdruckkurve und Schmelzkurve schneiden sich im sog. *Tripelpunkt*. Dort und nur dort liegen die drei Phasen nebeneinander vor. Der Punkt (0 °C/6,1 mbar) ist in Abb. 4/7 nicht maßstabsgerecht dargestellt.

Sublimation

Kohlendioxid. Einige Substanzen gehen bei Normaldruck direkt vom festen in den gasförmigen Zustand über und umgekehrt. Man bezeichnet den Übergang fest → gasförmig als Sublimation (Abb. 4/6). Ein Beispiel hierfür ist das *Kohlendioxid* (CO_2), sein Gefrier-

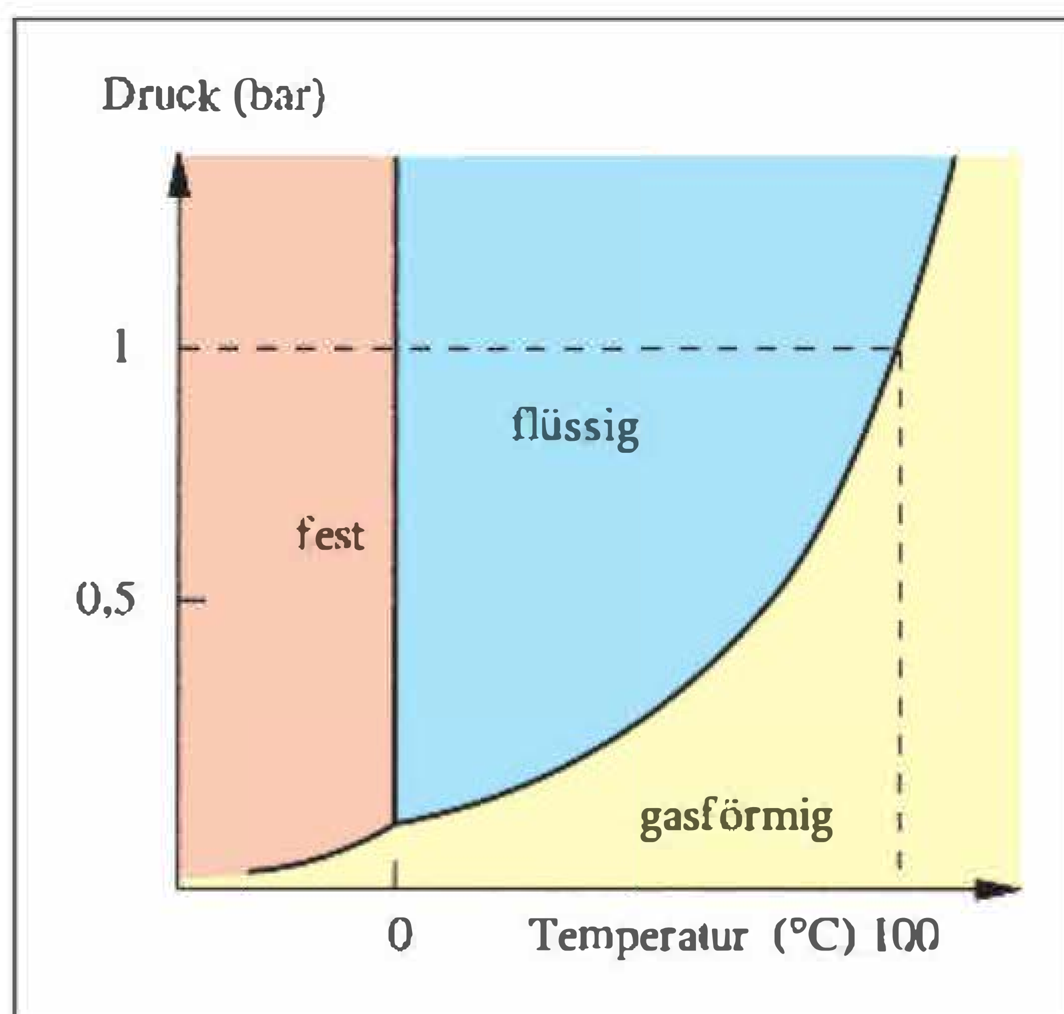


Abb. 4/7 Phasendiagramm von H_2O.

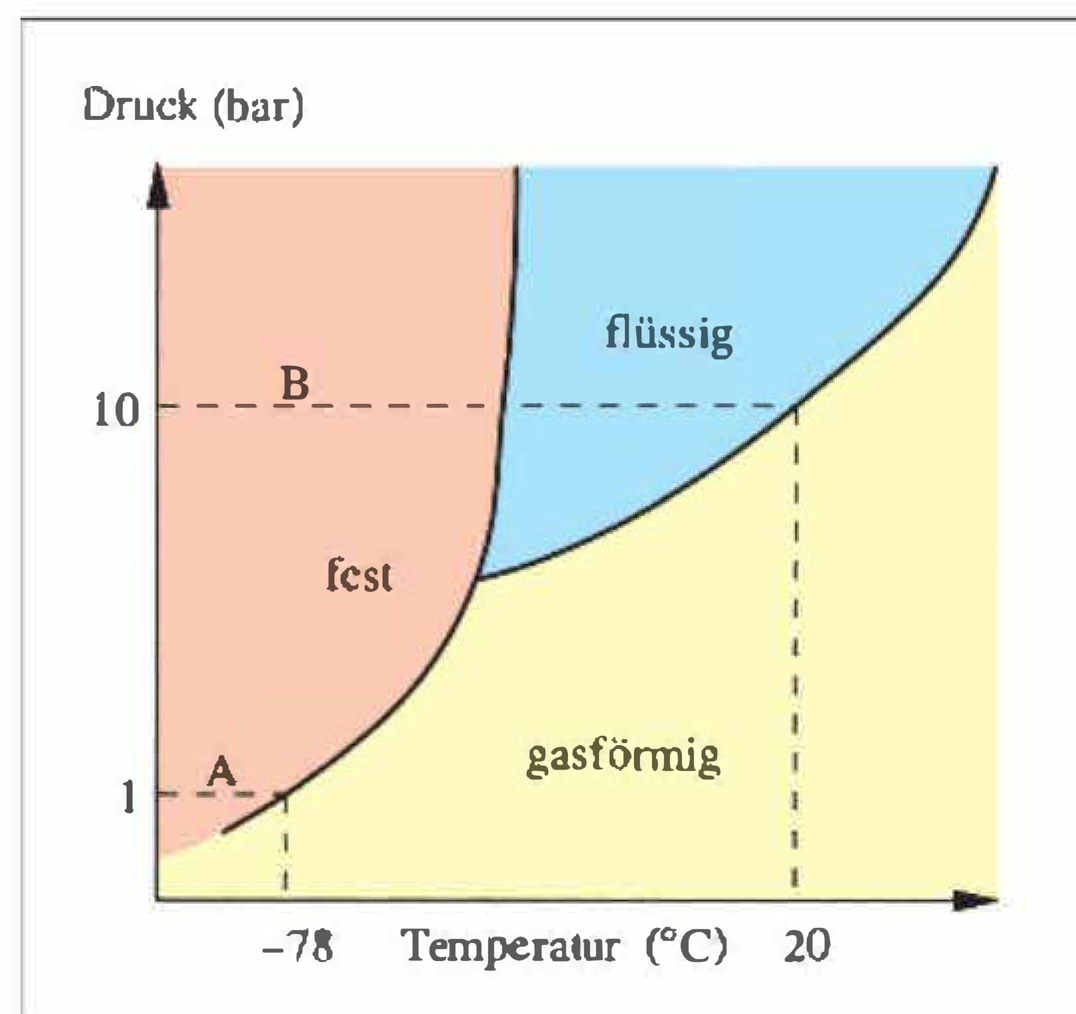


Abb. 4/8 Phasendiagramm von CO_2.

Trockeneis

punkt liegt bei – 78 °C. Festes CO_2 wird auch Trockeneis genannt, weil es beim Erwärmen nicht flüssig wird wie normales Eis, sondern gasförmig (Abb. 4/8, Linie A). Wenn Trockeneis in einer inerten Flüssigkeit unter Normaldruck verdampft (sublimiert), entzieht es die dafür notwendige Wärme der Flüssigkeit, die dabei bis auf – 78 °C abkühlt.

CO_2 ist bei Raumtemperatur und Normaldruck gasförmig. Will man es verflüssigen, muss man den äußeren Druck erhöhen (Abb. 4/8, Linie B). In den Druckgasflaschen z. B. ist CO_2 bei Raumtemperatur flüssig und entweicht daraus als Gas, was bei Bierzapfanlagen oder bei Feuerlöschern genutzt wird. Das *Phasendiagramm* für CO_2 (Abb. 4/8) zeigt die Existenzbereiche der jeweiligen Aggregatzustände in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Der *Tripelpunkt* liegt bei – 56,6 °C/5,18 bar. Beim Vergleich der beiden Phasendiagramme sieht man, dass bei Normaldruck (1,013 bar) je nach Temperatur alle drei Phasen des Wasser existieren, während es beim CO_2 nur zwei sind. Erst oberhalb des Tripelpunktes sind es dann auch drei.

Gefriertrocknung

Gefriertrocknung. Die Sublimation des festen Kohlendioxids (Trockeneis), die bei Normaldruck erfolgt, gelingt auch mit *Eis.* Dazu muss der Druck unter den am Tripelpunkt im Phasendiagramm des Wassers (Abb. 4/7) geltenden abgesenkt werden ($< 10^{-3}$ bar = 100 Pa), dann geht Eis direkt in Wasserdampf über. Im Labor friert man die wässrige Lösung schwer flüchtiger Substanzen (z. B. Salze, Proteine, Zucker, Enzyme) in einem Glaskolben ein und hängt diesen an eine Apparatur, mit der sich ein gutes Vakuum (z.B. 10^{-4} bar = 10 Pa) erzeugen lässt. Von der Eisoberfläche verdampft das Wasser und schlägt sich an einem Kühler nieder. Durch die Abkühlung der Probe beim Verdampfen des Wasser taut das Eis gar nicht auf. Am Ende bleibt die Substanz als trockenes Pulver im Kolben zurück. Die Methode bezeichnet man als Gefriertrocknung, den Rückstand als *Lyophilisat*. Auf diese Weise können *thermolabile Biomoleküle* schonend von Wasser befreit werden. Im Alltag nutzt man die Gefriertrocknung zur Herstellung von Pulverkaffee.

4.6 Eigenschaften von Wasser und Schwefelwasserstoff

H-Brücken. Das gewinkelte Wassermolekül ist ein *Dipol* (☞ Kap. 3.4.9). Zwischen den Molekülen wirken elektrostatische Anziehungskräfte *(Dipol-Dipol-Wechselwirkungen)*: Ein positiv polarisiertes H-Atom des einen Moleküls *(Donator)* nähert sich einem freien Elektronenpaar des negativ polarisierten O-Atoms *(Akzeptor)* eines Nachbarmoleküls (Abb. 4/9). Ein H-Atom überbrückt die O-Atome benachbarter Wassermoleküle. Man spricht von einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung (H-Brücke), die mit ca. 20 kJ/mol nur etwa 5 – 10% der Stärke einer kovalenten Bindung hat.

Wasserstoffbrückenbindung

Eis. Maximal kann jedes Wassermolekül an vier intermolekularen H-Brücken beteiligt sein, wenn das O-Atom an jedem der beiden freien Elektronenpaare *Akzeptor* und an jedem

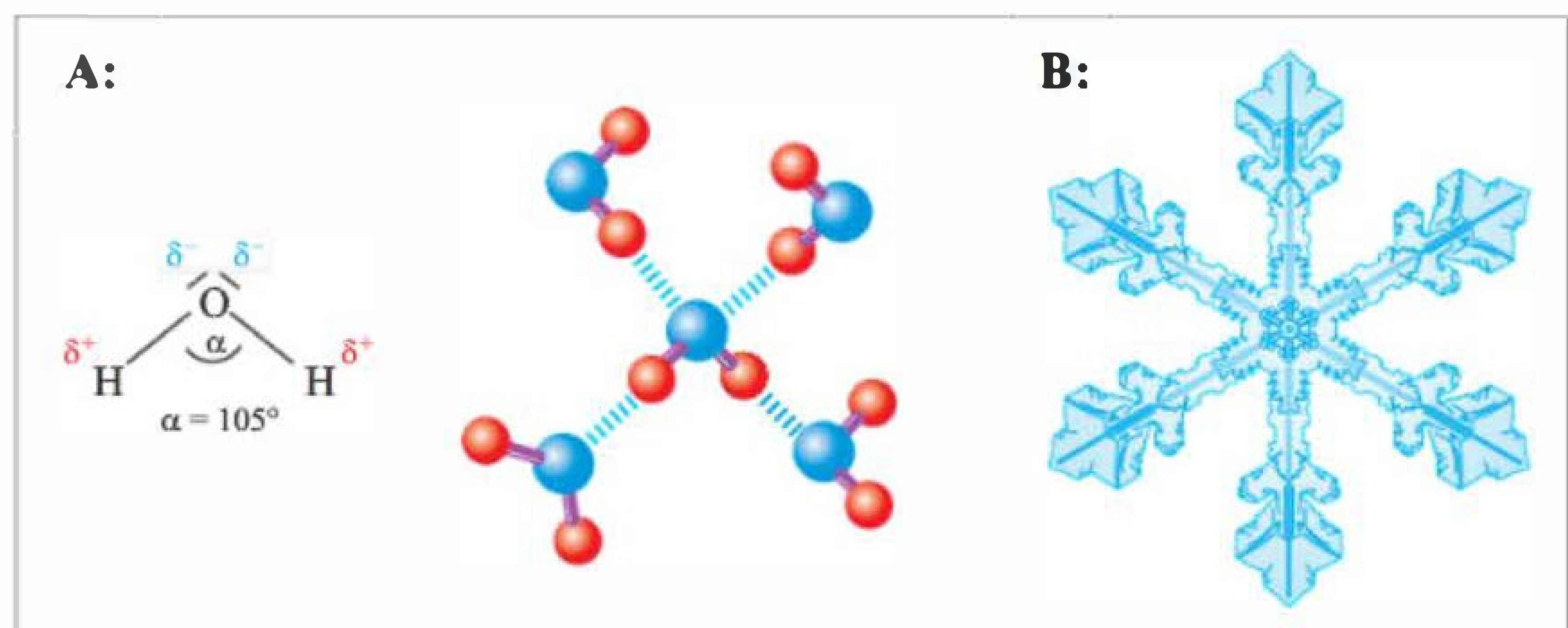


Abb. 4/9 (A) Assoziation von Wassermolekülen durch Wasserstoffbrückenbindungen ( ). (B) Schneekristall (hexagonale Struktur).

der beiden H-Atome *Donator* in Richtung benachbarter Wassermoleküle ist (Abb. 4/9 A). Diese maximale Einbindung findet man beim Eis. Der hohe Raumbedarf dieser tetraedrischen Struktur ist der Grund dafür, dass Eis eine geringere Dichte hat als die Flüssigkeit Wasser und damit auf dem Wasser schwimmt. Wenn Wasser kristallisiert, entstehen vielfältige Kristallformen. Natürliche Schneekristalle z. B. beeindrucken dadurch, dass kein Kristall dem anderen gleicht. Allen gemeinsam ist ein hexagonales Bauprinzip (Abb. 4/9 B).

Cluster

Assoziate

Clusterbildung. Auch flüssiges Wasser ist keineswegs unstrukturiert. Die Wassermoleküle treten unter Ausbildung von H-Brücken zu Schwärmen und Ringen zusammen, z.B. bilden sich cyclische *Hexamere*, die zu größeren Einheiten vernetzt sind. Solche Assoziate führen zu so genannten Wasser-Clustern und sind dafür verantwortlich, dass die *scheinbare Molmasse* des Wassers wesentlich größer ist als die des Einzelmoleküls (Tab. 4/2). Entsprechend benötigt man vergleichsweise viel Energie, um die Wassermoleküle aus solchen Verbänden herauszulösen, d.h. das Wasser zu verdampfen. Der Siedepunkt bei Normaldruck ist extrem hoch (100 °C) im Vergleich zur Größe des Moleküls (H_2O: $M_r = 18$ u), ebenso die Verdampfungswärme (Tab. 4/2).

Besonderheiten. Wasser durchdringt den Lebensraum der Erde von der Tiefsee bis in die oberste Atmosphäre, vom ewigen Eis der Antarktis bis zu den heißen Quellen am Rande von Vulkanen. Wo das viele Wasser auf der Erde herkommt und warum es sich auf keinem anderen Planeten gesammelt hat, ist nicht geklärt.

Wasser zirkuliert in einem ständigen Wechsel zwischen Himmel und Erde. Eine ähnliche *Polarität* findet man in seiner Zusammensetzung: Der kosmische Wasserstoff, den es auf der Erde in freier Form gar nicht gibt, wird vom erdtypischen Sauerstoff festgehalten. Das Molekül wirkt wie ein Kopf mit zwei Fühlern. Diese „Fühler", die Wasserstoffbrücken zu Nachbarmolekülen ausbilden, sind das Entscheidende. Die Kontakte bilden sich leicht, können aber auch leicht wieder gelöst werden. Dies garantiert eine Flexibilität und Dynamik, die sich von der Temperatur und anderen äußeren Einflüssen steuern lässt.

Anomalien des Wassers

Ob flüssig oder fest, Wasser weicht in jeder Hinsicht vom Verhalten anderer, aus der Chemie bekannter Flüssigkeiten ab, es ist *einzigartig*. Dies wird durch viele unerwartete Eigenschaften, die sogenannten *Anomalien des Wassers*, belegt. Von den 72 bekannten Anomalien ist die Änderung der Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur besonders augenfällig. Von 100 °C bis 4 °C nimmt die Dichte zu, um bei weiter sinkender Temperatur dann wieder abzunehmen. Das Volumen von Eis ist 11% größer als das von Wasser. Im Winter schwimmt das Eis auf dem Wasser, während sich das dichtere 4 °C-Wasser in den unteren Schichten sammelt, im Sommer „schwimmt" das warme Wasser auf dem 4 °C-Wasser. Beides dient dem Leben im Wasser.

Was ist der Grund für die besonderen Eigenschaften? Einfache Vergleiche mit anderen chemischen Substanzen waren bislang nicht zielführend. Es gibt Wissenschaftler, die die Erklärung in der *Quantenmechanik suchen*, weil der Wasserstoff im Umfeld des Sauerstoffs Besonderheiten aufweist. Ersetzt man den Wasserstoff im Wasser z. B. durch Deuterium, so erhält man *schweres Wasser* (D_2O), das sich anders verhält und giftig ist. Ersetzt man den Sauerstoff durch Schwefel (Schwefelwasserstoff, H_2S), sind die Auswirkungen ebenfalls gravierend (s. u.).

Tab. 4/2 Physikalische Daten von H_2O und H_2S.

	Molmasse	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Verdampfungswärme
H_2O	18 ($n \cdot 18$) g/mol	0 °C	100 °C	40,7 kJ/mol
H_2S	34 g/mol	−85 °C	−61 °C	19 kJ/mol

Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff. Beim Schwefelwasserstoff (H_2S) ist das O-Atom des Wassers durch ein S-Atom ersetzt worden. Schwefel steht in der 3. Periode unterhalb des Sauerstoffs, d. h., es ist größer als das O-Atom und weniger elektronegativ, so dass die S–H-Bindung länger und weniger stark polarisiert ist als die O–H-Bindung im Wassermolekül. Die H_2S-Moleküle sind kaum assoziiert, als Folge davon ist H_2S bei Raumtemperatur gasförmig (Tab.

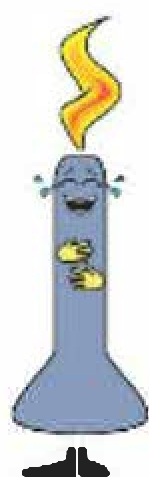
4/2). Wir erkennen aus dem Vergleich, dass die physikalischen Eigenschaften einer Verbindung durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen erheblich beeinflusst werden. H_2S riecht nach verfaulten Eiern und ist eingeatmet giftig. Jüngst wurde entdeckt, dass H_2S auch im normalen Stoffwechsel entsteht und als Signalmolekül an der Regulierung des Blutdrucks beteiligt ist.



Ohne Wasser läuft nichts

Der Mensch besteht bis zu 70% aus Wasser; er muss täglich etwa 2 L davon mit der Nahrung aufnehmen und scheidet eine entsprechende Menge aus. Wasser ist ein Lebensmittel. Innerhalb der Zellen im Körper ist das Wasser der Vermittler zwischen allen Lebensprozessen. Im *Cytoplasma* sind mehrere tausend kleinere und größere Moleküle gelöst, z.B. *Glucose*, *Aminosäuren* oder *Enzyme*. Es handelt sich hier bildlich gesprochen um eine „dicke Wassersuppe", in der viele Prozesse z.T. nebeneinander, aber in sich geordnet ablaufen. An allen Molekülen „klebt" das Wasser als Hydrathülle. Ohne diese ist kein Enzym aktiv, faltet sich keine Aminosäurekette bei der Proteinbiosynthese, wird keine DNA richtig abgelesen. Immer ist es das Wasser, das weiß, wo es hingehört und zwischen den Prozessen vermittelt.

Für die Weitergabe notwendiger „Botschaften" bedarf es der Wasserstoffbrücken, über die alle Prozesse miteinander in Verbindung stehen. So ordnen sich die Wassercluster in der Nähe einer Zellmembran oder eines Enzyms anders als in einem Wassertropfen. Betrachtet man nur die Moleküle des Stoffwechsels, befindet man sich im Bereich der Chemie. Um Lebensprozesse zu verstehen, muss man das Wasser einbeziehen, erst dann kommt man von der Chemie zur Biochemie, besser: zu den Lebenswissenschaften. Strittig ist in diesem Zusammenhang, ob das Wasser Träger von Informationen sein kann, die so stabil sind, dass sie sich der Umgebung mitteilen. Gleiches gilt für die Frage, ob das Wasser, das wir trinken, unterschiedliche Qualitäten haben kann, je nach Herkunft und Vorgeschichte. Ist frisches Quellwasser „lebendiger" als abgestandenes Leitungswasser?



Aquaporine



Haben Zellen eine Wasserleitung?

Jede Zelle ist von einer *Zellmembran* eingehüllt, die hilft, das innere Milieu stabil zu halten. Die Zellmembran besteht aus einer *Phospholipid-Doppelschicht* (☞ Kap. 17.2), die nur eine begrenzte Durchlässigkeit für Wassermoleküle aufweist. Wie Wasser die Zellmembran passieren kann, war lange umstritten, dabei ist ein regulierter Wassertransport außer in den Nieren u.a. auch für die Erythrozyten, die Augenlinsen, die Lungenbläschen oder das Gehirn nachgewiesen worden.

Als wirksames „Wasserleitungssystem" der Zellen sind Membranproteine erkannt worden, so genannte Aquaporine. Sie sind keine Pumpen oder Austauscher, sondern bilden Poren, durch die das Wasser die Zellmembran rasch durchqueren kann ($3 \cdot 10^6$ Moleküle pro Sekunde). Die treibende Kraft dabei ist die Osmose (☞ Kap. 5.5.4). *AQP1* z.B. besteht aus 268 Aminosäuren (M_r ca. 28 kDa) und ist wie eine Sanduhr gebaut, d.h. an der engsten Stelle passt gerade ein Wassermolekül hindurch; $H_3O^{\oplus}$-Ionen, die den pH-Wert beeinflussen, werden komplett zurückgehalten, d.h., das „Wasserleitungssystem" arbeitet weitgehend selektiv. Die Bildung von *AQP2*, das die Rückresorption des Wassers in den Nieren ermöglicht, wird z.B. durch das antidiuretische Hormon ADH (= Vasopressin) reguliert.

4.7 Reinstoffe und Stoffgemische

4.7.1 Unterscheidungsmerkmale

Bei der Besprechung der Aggregatzustände und Phasenumwandlungen wurde zunächst von Einstoffsystemen ausgegangen, deren Merkmal es ist, dass sie aus einer einzigen Sorte Teilchen bestehen und sich mit physikalischen Methoden nicht weiter auftrennen lassen. Chemische Elemente und Verbindungen mit definierter Zusammensetzung gehören dazu

und werden als Reinstoffe *(= Reinsubstanzen)* bezeichnet. Beispiele sind u.a. metallisches Kupfer, reines Wasser, Saccharose oder Erythromycin.

! **Reinstoffe** haben eine definierte chemische Zusammensetzung und definierte physikalische Eigenschaften, wie z.B. Schmelz- und Siedepunkt, Dichte oder elektrische Leitfähigkeit, chromatographische und spektroskopische Daten.

Stoffgemische sind beliebige Mischungen von *Reinstoffen*. Da die chemische Zusammensetzung von Stoffgemischen nicht definiert ist, schwanken die physikalischen Eigenschaften innerhalb weiter Grenzen. In den Lebenszusammenhängen kommen *Reinstoffe* äußerst selten vor. Jede Körperflüssigkeit ist ein Stoffgemisch, Gleiches gilt für eine einfache Salz- oder Zuckerlösung.

Stofftrennung

Aus *Stoffgemischen* können die enthaltenen *Reinstoffe* abgetrennt werden. Zur Stofftrennung stehen in der *analytischen Chemie* einfache, aber auch methodisch anspruchsvolle Verfahren zur Verfügung (☞ Kap. 5.6). Alle Trennverfahren nutzen die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der verschiedenen *Reinstoffe*. Wie rein eine Verbindung wirklich ist, spielt z.B. bei Verbindungen eine Rolle, die als Arzneimittel dienen. Wenn Sie eine Aspirin-Tablette nehmen, dann vertrauen Sie darauf, dass alle Chemikalien, die bei der Herstellung des Aspirins verwendet wurden, abgetrennt worden sind. Dass der Reinstoff *Aspirin* dann mit unbedenklichen Trägersubstanzen zu einer Tablette verarbeitet wird, bedeutet, dass Sie am Ende ein Stoffgemisch einnehmen, dessen Komponenten jedoch bekannt sind.

4.7.2 Homogen und heterogen

homogen, heterogen

Ein Stoffsystem in einem Aggregatzustand, das nach außen einheitlich ist, bezeichnet man als Phase. Besteht ein System nur aus einer Phase, ist es homogen, liegen mehrere Phasen vor, ist es heterogen.

Homogene Systeme. Beispiele für *homogene Systeme* sind Reinstoffe in nur einem Aggregatzustand:
- Ein geschlossener Glaskolben gefüllt mit O_2-Gas: Die Gasphase ist homogen.
- Ein Glas Wasser: Die Wasserphase ist homogen.
- Ein Goldbarren: Die feste Phase ist homogen.

Auch Stoffgemische können homogen sein:
- *Gasmischungen* (z.B. Atemluft, die sich rein und trocken aus 78% N_2, 21% O_2, 0,04% CO_2 und Edelgasen zusammensetzt und zusätzlich wechselnde Anteile Wasserdampf enthält).
- *Lösungen* (z.B. eine Salzlösung).
- *Legierungen* (z.B. Messing).

echte Lösung
kolloidale Lösung

Lösungen. Ob eine Lösung homogen oder heterogen ist, hängt auch davon ab, ob man sie mit dem bloßen Auge, mit einem Licht- oder einem Elektronenmikroskop betrachtet. Man spricht von echten Lösungen, wenn der gelöste Stoff niedermolekular und klein ist (< 3 nm). Das System ist dann *molekular-dispers*. Bei kolloidalen Lösungen sind Makromoleküle mit einer Größe von 3–200 nm gelöst. Solche Lösungen verhalten sich anders als echte Lösungen, das System wird als *kolloid-dispers* bezeichnet, wobei seine Einordnung als homogen oder heterogen umstritten ist.



Tyndall-Effekt im Auge

Durchdringt ein Lichtstrahl eine kolloidale Lösung, so wird das Licht gestreut und der Lichtstrahl ist von der Seite sichtbar (Tyndall-Effekt). Eine derartige Lichtstreuung lässt sich beobachten, wenn Sonnenstrahlen Nebelschwaden (z.B. in einem Wald) durchdringen. Bei einer Entzündung im vorderen Augenabschnitt *(Uveitis anterior)* kann sich das normalerweise molekular-disperse Kammerwasser in eine kolloidale Lösung verwandeln und das Sehvermögen aufgrund einer unerwünschten Lichtstreuung stark einschränken. Als Ursache hat man Eiweißmoleküle und andere größere Zellbestandteile erkannt, die

durch den gestörten Stoffwechsel des Auges in das Kammerwasser eintreten. Der Augenarzt nutzt den Tyndall-Effekt auch zur Diagnose, indem er die Intensität des Streulichts, das ein Lichtstrahl verursacht, beobachtet.

Heterogene Systeme. Eine Flüssigkeit, bei der man die mitgeführten Teilchen mit dem Auge oder mit einem einfachen Lichtmikroskop erkennen kann, wird als *heterogen* eingestuft, das System ist *grob-dispers*. Dies gilt z.B. für das Blut, das im Blutplasma Erythrozyten, Leukozyten und Thrombozyten mitführt. *Heterogene Systeme* können mehrere homogene Teilsysteme enthalten, die oft auch mit bloßem Auge sichtbar sind. Auch Reinstoffe liegen heterogen vor, sobald sie zwei Phasen bilden: Eis/Wasser oder Wasser/Wasserdampf. Die Systeme werden durch spezielle Namen gekennzeichnet (Tab. 4/3). Der Stoff, der überwiegt, heißt *Dispersionsmittel*, der hinzukommende Stoff wird im Dispersionsmittel *dispergiert*.

Gel

Gel. Bestimmte Makromoleküle, die als Festkörper Bestandteil einer kolloidalen, wässrigen Lösung sind, haben die Eigenschaft, Wassermoleküle um sich herum und in ihr Molekülnetzwerk an- bzw. einzulagern, das Wasser gewissermaßen aufzusaugen. Die entstehende gallertartige, wasserreiche Masse wird als Gel bezeichnet und ist zweiphasig. Der Zustand des Gels (flüssig, hochviskos, halbfest, verformbar) ist temperaturabhängig, wie Sie es vom Geleekochen her kennen. Gele bilden häufig die Grundlage für Salben und Cremes, weil sie bestimmte Wirkstoffe in der Gelmatrix lösen können und sich gut auf der Haut verteilen lassen.

4

Suspension
Emulsion
Aerosol

Tab. 4/3 Heterogene Systeme.

Aggregatzustand	Bezeichnung	Beispiel
fest/fest	Gemenge, Konglomerat	Granit, Aspirin-Tablette
fest/flüssig	Aufschlämmung, Suspension	erdtrübes Wasser, Gel
flüssig/flüssig	Emulsion	Creme, Milch
fest/gasförmig	Aerosol	Staub, Rauch
flüssig/gasförmig	Aerosol	Nebel, Schaum

Materie

Materie. Materie hat etwas mit Masse zu tun und seit Einstein wissen wir, dass Materie sich in Energie umwandeln kann und umgekehrt ($E = mc^2$). In diesem Kapitel haben wir uns mit den Erscheinungsformen der Materie beschäftigt und uns dabei ganz in der physischen Welt bewegt.

Dazu wurde der Begriff „Materie" auf das eingeengt, was uns auf der Erde umgibt. Dies sind die Stoffe, auf denen wir gehen und stehen, die wir sehen und anfassen, verarbeiten und analysieren können, die wir einatmen, essen, trinken und ausscheiden. Wir verzichten an dieser Stelle jedoch auf die Elementarteilchen, auf Atome und Moleküle, obwohl wir inzwischen wissen, dass die Materie sich aus ihnen aufbaut, und wir verzichten auch auf eine Unterscheidung von „lebender" und „toter" Materie. Auch das in diesem Zusammenhang schwer einzuordnende Licht lassen wir außen vor.

Mit dieser Einengung des Begriffs „Materie" lassen sich die Stoffe übersichtlich einteilen (Abb. 4/10). Von links nach rechts dokumentiert sich der Fortschritt der Naturwissenschaften hinsichtlich der Analyse von Stoffen. Dort, wo die schwarzen Linien sich verzweigen, gibt es Alternativen: Homogene Stoffe sind entweder Reinstoffe *oder* Stoffgemische; Reinstoffe sind entweder chemische Elemente *oder* chemische Verbindungen. Die Pfeile im Schema markieren physikalische bzw. chemische Prozesse, die von einem Feld in das andere führen.

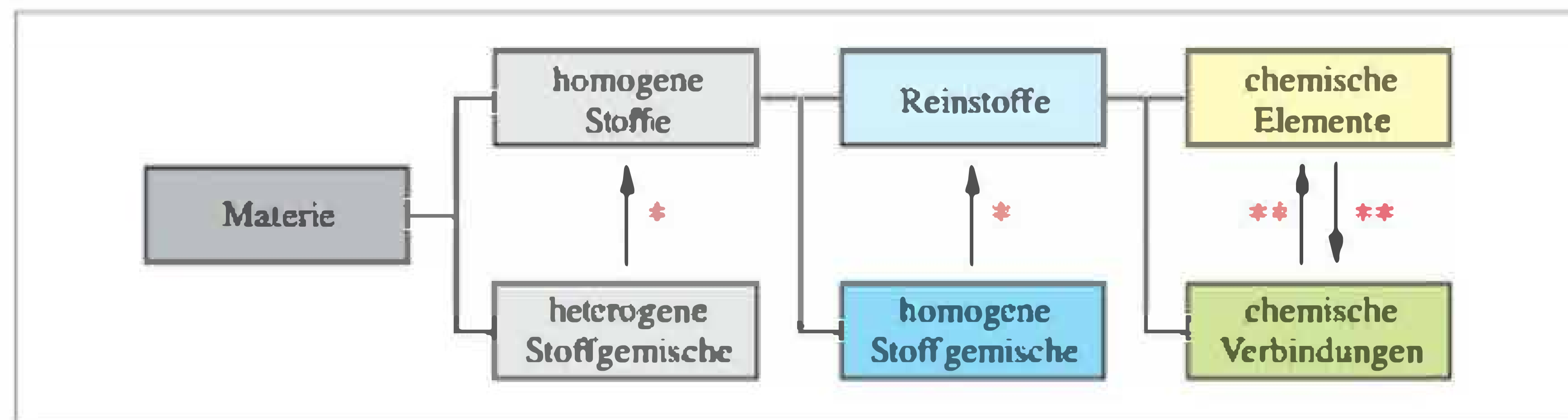


Abb. 4/10 Einteilung der Stoffe (* = Trennung erfordert physikalische Methoden; ** = Umwandlung erfordert chemische Methoden).

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s.a. Glossar) und – wo möglich – Abkürzungen oder Beispiele angeben können:
Aggregatzustand – Phasenumwandlung – allgemeines Gasgesetz – ideales Gas – Normaldruck – absoluter Nullpunkt – Molvolumen – Oberflächenspannung – Viskosität – amorph – kristallin – Modifikationen – Siedepunkt – Schmelzpunkt – Sublimation – verdampfen – kondensieren – verdunsten – Trockeneis – Verdampfungswärme – Reinstoff – Schmelzwärme – Gefriertrocknung – Wasserstoffbrückenbindung – homogenes System – heterogenes System – Suspension – Emulsion – Aerosol – kolloidale Lösung – Gel.

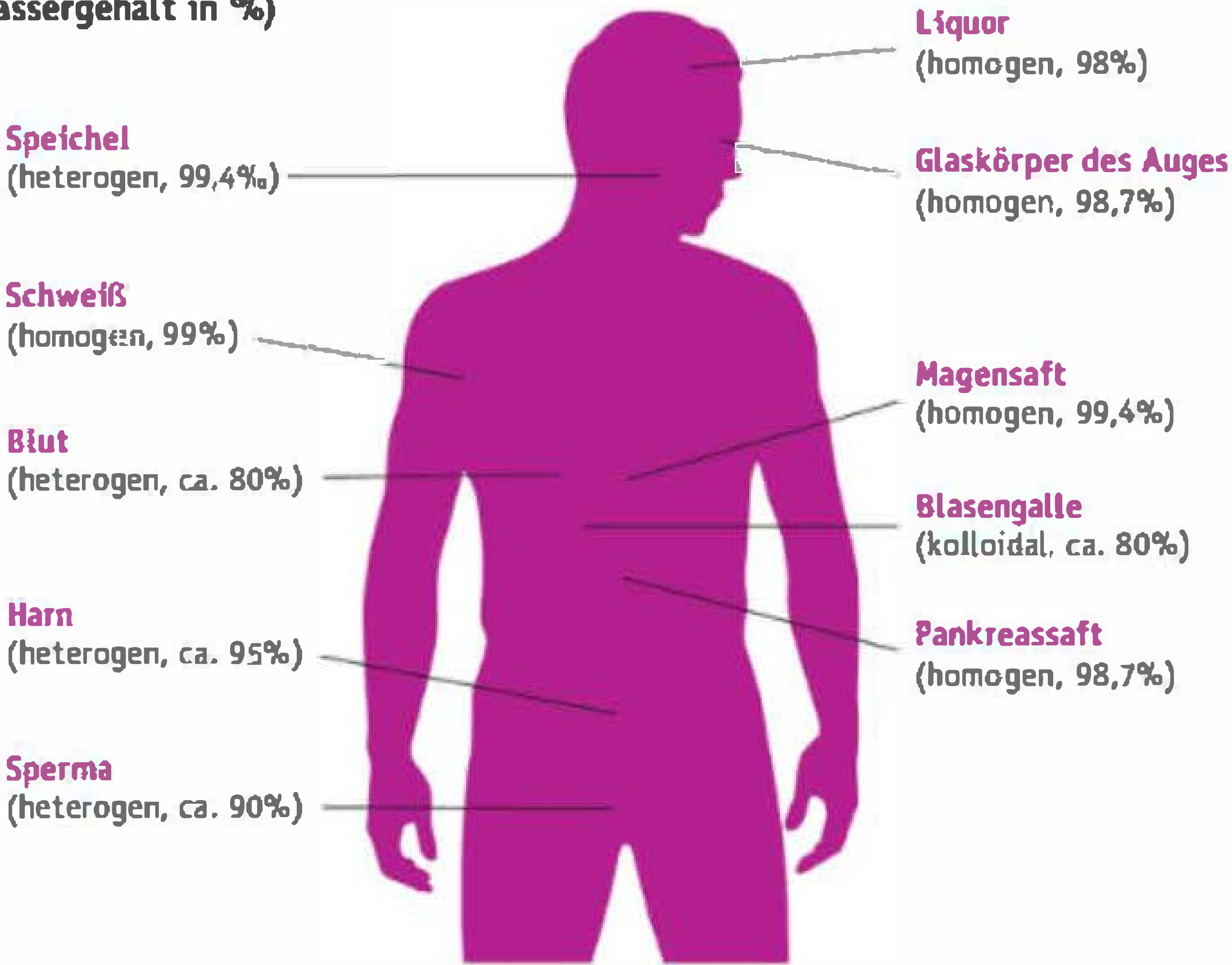
4

Aufgaben

1. Wie ändern sich *kinetische Energie* und *Ordnung* der Teilchen eines Stoffes beim Wechsel der *Aggregatzustände* von fest über flüssig in gasförmig?
2. Gibt es chemische Elemente, die bei Raumtemperatur flüssig sind?
3. Warum bilden Flüssigkeiten, wie z.B. *Wasser* oder *Quecksilber*, Tropfen?
4. Was versteht man unter *Modifikationen* eines Elementes? Nennen Sie ein Beispiel!
5. Nennen Sie zwei Zustandsgrößen!
6. Wie verändert sich der *Siedepunkt* einer Flüssigkeit in Abhängigkeit vom *Druck*?
7. Welche Phasenumwandlung tritt bei der *Sublimation* ein?
8. Erklären Sie, warum Wasser aus einem offenen Gefäß bei Raumtemperatur langsam verdunstet!
9. Was versteht man unter den Anomalien des Wassers?
10. Wenn man einen Energiebetrag von 40,7 kJ benötigt, um 1 Mol Wasser zu verdampfen, welche Wärme (in kJ) wird dann frei, wenn 1 Mol Wasserdampf kondensiert?
11. Wenn von der Hautoberfläche 540 mL Wasser verdunsten, welche Wärme (in kJ) wird dem Körper dann entzogen? Für die Berechnung benötigen Sie die Angabe aus Aufgabe 10.
12. Was ist *Trockeneis* und wofür kann man es verwenden?
13. Gegeben sind die Schmelz- bzw. Siedepunkte der Substanzen A und B: A (Schmp. –138 °C/Sdp. –0,5 °C) und B (Schmp. –98 °C/Sdp. 65 °C). a) In welchem Aggregatzustand befinden sich die Substanzen bei 10 °C? b) Welche Substanz hat bei –10 °C den höheren Dampfdruck und warum? c) Welche der Substanzen neigt wohl eher zur Ausbildung von H-Brücken?
14. Wenn Sie ein Gasfeuerzeug nachfüllen wollen, dann befindet sich in der Nachfüllflasche, die Sie kaufen, eine Flüssigkeit. Warum?
15. Was sind *Reinstoffe*? Was sind *Reinheitskriterien*?
16. Wie viel % *Stickstoff*, *Sauerstoff* und *Kohlendioxid* enthält die Erdatmosphäre?
17. Worin unterscheidet sich eine *echte* von einer *kolloidalen Lösung*?
18. Kennzeichnen Sie die folgenden Systeme als *homogen* oder *heterogen*: Staub, Löschschaum, Luft, Quellwasser, Mayonnaise, Milch, Cognac, Malerfarbe, Zahngold, Blut, schmelzendes Eis!

Bedeutung für den Menschen

Körperflüssigkeiten (Wassergehalt in %)



4

KAPITEL

5 Heterogene Gleichgewichte

Orientierung

Ein Sturm wirbelt das Meer auf. An der Grenze zwischen Luft und Wasser findet ein Stoffaustausch statt. Sauerstoff wird vom Wasser aufgenommen und Wasserdampf geht in die Atmosphäre über. An der Phasengrenze *heterogener Systeme* (unser Beispiel: gasförmig/flüssig) stellt sich hinsichtlich des Stoffaustausches ein *Gleichgewicht* ein, es gibt ein dynamisches Hin und Her an der Phasengrenze. Die Austauschprozesse folgen physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die Stoffe werden dabei chemisch nicht verändert.

Im menschlichen Körper sind Organe/Gewebe gegeneinander abgegrenzt, für jede einzelne Körperzelle gibt es ein Innen und ein Außen, getrennt durch die Zellmembran. Alle Teile des Körpers sind aber durch den Stoffwechsel miteinander verbunden, d. h., es gibt einen kontinuierlichen Stoffaustausch zwischen den verschiedenen Phasen, z. B. verteilt sich der Sauerstoff der Atemluft zwischen Lunge, Blut und Gewebe. Heterogene Gleichgewichte spielen um uns herum eine wichtige Rolle, u. a. auch in der chemischen und biochemischen Analytik.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Was sind gesättigte Lösungen?
- Wie verhalten sich chemische Substanzen in mehrphasigen Systemen?
- Was ist eine Membran und was gibt es beim Stofftransport zu beachten?
- Welche analytischen Trennverfahren basieren auf einem Phasenwechsel bzw. darauf, dass Stoffe Wechselwirkungen mit unterschiedlichen Phasen zeigen?
- Wie funktioniert die Dialyse und was müssen Tieftaucher beim Auftauchen beachten?

5.1 Gesättigte Lösungen und Löslichkeit

Lösungen sind Stoffgemische. Sie entstehen, wenn ein fester, flüssiger oder gasförmiger Stoff in einem *Lösungsmittel* (Solvens) gelöst wird. Die Lösung ist *homogen* (☞ Kap. 4.7.2). Man betrachtet solche Systeme in der Regel bei Raumtemperatur.

gesättigte Lösung

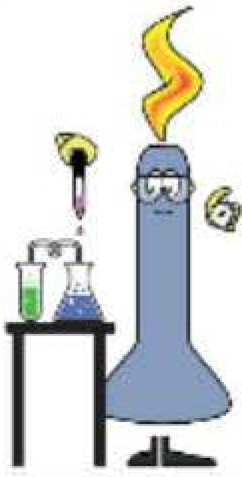
Feststoff. Eine gesättigte Lösung entsteht, wenn man so viel von einem Feststoff A (z.B. Kochsalz) zu einer bestimmten Menge des Lösungsmittels (z.B. Wasser) gibt, bis dieses kein A mehr aufnehmen kann und A als Festkörper in der Lösung sichtbar wird. An der Phasengrenze fest/flüssig herrscht ein dynamisches Gleichgewicht in der Form, dass ständig kleine Mengen von A in Lösung gehen, während sich pro Zeiteinheit genauso viel A als Feststoff abscheidet. Die gelöste Menge A ist bei gegebener Temperatur für ein bestimmtes Lösungsmittel charakteristisch und wird in mol/L oder g/L angegeben. Die Sättigungskonzentration entspricht der Löslichkeit des Feststoffes, sie beträgt für Kochsalz in Wasser 358 g/L bei 20°C.

Löslichkeit

Flüssigkeiten. Ist ein in Wasser zu lösender Stoff B ebenfalls eine *Flüssigkeit* (z. B. Dietbylether), so bildet sich nach Erreichen der Sättigung *ein zweiphasiges System* (Abb. 5/1): Das Lösungsmittel Wasser ist mit Ether (B) gesättigt, aber auch der Ether (B) ist mit dem Lösungsmittel Wasser gesättigt. Die überwiegend aus Wasser bestehende Phase befindet sich unten (Unterphase), während der vom spezifischen Gewicht her leichtere Ether die Oberphase bildet. Bei zwei Flüssigkeiten gibt es auch den Fall, dass sie sich vollständig ineinander lösen und in jedem Konzentrationsverhältnis nur eine Phase bilden. Die Flüssigkeiten sind in diesem Fall *vollständig* miteinander *mischbar* (z.B. Ethanol/Wasser).

Gase. Leitet man ein Gas in Wasser ein, so „verschwindet" es anfangs im Wasser, man sagt, es ist physikalisch gelöst, erst nach einer Weile perlt es durch das Wasser hindurch. *Sättigung* ist erreicht, wenn das Gas vollständig durch das Lösungsmittel perlt, also nichts mehr in Lösung geht. Es stellt sich an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit ein Gleichgewicht ein. Die *Löslichkeit* ist hier außer von der *Temperatur* auch vom *Druck* des Gases über dem Lösungsmittel abhängig. In 1 L Wasser lösen sich bei 1013 hPa und 20 °C z.B. 27 mL (= 43,4 mg) O_2 oder 860 mL (= 1690 mg) CO_2.

! Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit nimmt mit steigendem Druck zu, mit steigender Temperatur hingegen ab (☞ Kap. 5.3).



Alle Gewässer enthalten in den oberen Schichten im Wasser gelösten *Sauerstoff.* Wird dieser von Tieren und Pflanzen verbraucht, muss er von der Oberfläche her (Phasengrenzfläche zur Luft) nachgeliefert werden. Vereinfacht wird dies, wenn das Wasser z.B. durch den Wind aufgewirbelt und bewegt wird (Vergrößerung der Oberfläche).

Taucher leben gefährlich

Gasembolie

Unter *höherem Druck* lösen sich die Gase der Atemluft im Blut *besser* als unter Normaldruck. Dies gilt auch für den nicht stoffwechselaktiven Stickstoff (N_2), der anteilig auch im Blut gelöst ist. Wird der Außendruck plötzlich erniedrigt, bilden die dann überschüssigen Gasanteile (insbesondere N_2) Gasbläschen im Blut, ähnlich wie man es beim Öffnen einer vollen Sprudelflasche für CO_2 beobachten kann. Da bereits wenige Gasblasen im Blut zum Tode führen können (Gasembolie), müssen Taucher *langsam* an die Wasseroberfläche zurückkehren. In der Tiefe ist mehr N_2 im Blut gelöst als unter Normaldruck an der Oberfläche. Zur Vermeidung eventueller Zwischenfälle ersetzt man den Stickstoff der Atemluft für Taucher gern durch das Edelgas *Helium*, von dem sich nur wenig im Blut löst. Die Tendenz zur Bläschenbildung bei der Druckentlastung lässt sich so verrnindern. Da das Gasgemisch (21% O_2, 79% He) weniger viskos ist, wird es auch als *„Kunstluft"* bei Asthmatikern verwendet.

Einfluss der Polarität. Die Löslichkeit eines Stoffes hängt u.a. von seiner *Polarität*, von der Polarität des Lösungsmittels und von der Temperatur ab. Die *Polarität* eines Stoffes mit kovalenten Bindungen hängt von dem Anteil *polarisierter Atombindungen* ab (☞ Kap. 3.4.8), Salze sind an sich schon polar, weil sie aus Ionen aufgebaut sind (☞ Kap. 3.3.5). Wasser als polares Lösungsmittel löst Stoffe, die selbst polar sind (z.B. Salze) oder wenigstens polare Gruppen enthalten (z.B. OH-, NH_2- oder COOH-Gruppen). Die Löslichkeit von Salzen betrachten wir in Kapitel 7 genauer. Ein flüssiger Kohlenwasserstoff (z. B. Hexan oder Benzol) enthält keine polarisierten Atombindungen, er ist unpolar. Dient Hexan als Lösungsmittel, so löst es nur unpolare Stoffe (z. B. Lipide). Auf der Basis von Polaritätsbeziehungen gilt:

! Gleiches löst sich in Gleichem.

hydrophil/hydrophob

lipophob/lipophil

Statt der Begriffspaare polar/unpolar im Zusammenhang mit der Löslichkeit verwendet man häufig auch die Begriffe **hydrophil/hydrophob** (griech. *hydor* = Wasser, *phil* = liebend, *phob* = abstoßend), wobei man sich auf das *Wasser* bezieht. Nimmt man die unpolaren *Lipide* (griech. *lipos* = Fett) als Bezugspunkt, ergeben sich die Begriffe **lipophob/lipophil**.

Alle lebenden Organismen bedienen sich des Wassers als Lösungsmittel. Viele für den Menschen wichtige Substanzen sind *wasserlöslich* (= hydrophil, polar). Dies gilt z.B. für *Glucose* und *Aminosäuren*, die im Stoffwechsel weiterverarbeitet werden, und für Stoffwechsel-Endprodukte (z.B. *Harnsäure, Harnstoff*), die ausgeschieden werden. Auch im Zytoplasma einer Zelle liegen *Enzyme* oder *Stoffwechsel-Zwischenprodukte* im wässrigen Milieu gelöst vor (☞ Kap. 4.6). Ausgeprägt hydrophobe Eigenschaften findet man im Bereich der Zellmembran, d.h. immer dort, wo Lipide in Wechselwirkung treten.

5.2 Nernst-Verteilungsgesetz



Verteilungsprozesse im Körper
Arzneistoffe, die auf das *Nervensystem* wirken, müssen ausreichend lipophil sein. Sie müssen aber auch hydrophile Anteile aufweisen, weil sie nur über die Blutbahn an den Wirkort gelangen können. Es muss die sog. Blut-Hirn-Schranke überwunden werden, die in Form eines bestimmten Gewebes *(Glia, Kapillarendothel)* zwischen Blutgefäßen und Nervenzellen den Austausch von Stoffen einschränkt oder verhindert. *Narkosemittel* (z.B. Lachgas oder Xenon) überwinden diese Schranke, für die Wirkung ist dann der *Verteilungskoeffizient* zwischen *neuronalen Membranen* und dem umgebenden *Liquorraum* bedeutsam.

Verteilungsvorgänge können auch negative Auswirkungen haben. Zahlreiche lipophile *Insektizide* auf der Basis *chlorierter Kohlenwasserstoffe* (CKWs), wie *DDT* und *Lindan* (☛ Kap. 13.5), haben sich weltweit in der Biosphäre verteilt. Diese toxischen Stoffe reichern sich über die Nahrungskette Pflanze → Tier → Mensch auch im *Fettgewebe* des Menschen an und verweilen dort über Jahre, weil ihre *biologische Halbwertszeit* lang ist. In manchen Gegenden der Erde weist z.B. die *Muttermilch* CKW-Konzentrationen auf, die für Säuglinge bedenklich sind.

Wir betrachten jetzt zwei Lösungsmittel, die nach dem Umschütteln zwei Phasen bilden, eine Oberphase und eine Unterphase (z.B. Hexan/Wasser, Diethylether/Wasser, Wasser/Chloroform). Gibt man zu einem solchen zweiphasigen System einen Stoff A, der in beiden Lösungsmitteln löslich ist, und schüttelt kräftig um, so wird sich A zwischen den beiden Phasen verteilen. An der Grenzfläche der Phasen wechseln einzelne Moleküle von A aus der Oberphase in die Unterphase und umgekehrt *(reversibler Stofftransport)*. Es stellt sich ein *Verteilungsgleichgewicht* ein. Bei gegebener Temperatur ist das Verhältnis der Konzentrationen des Stoffes, der sich zwischen zwei Phasen verteilt, *konstant*.

Verteilungsgleichgewicht

$$\text{Nernst-Verteilungsgesetz:} \quad \frac{[A]\,(\text{Oberphase})}{[A]\,(\text{Unterphase})} = K$$

K = Verteilungskoeffizient
[A] = Konzentration des Stoffes A (in mol/L oder g/L)

Beispiele: Hat ein Stoff A bei der Verteilung zwischen Diethylether/Wasser den Wert $K = 3$, so bedeutet dies bei gleichen Volumina der Phasen, dass sich 3 Teile (= 75%) von Stoff A in der Oberphase *(Ether)* und 1 Teil (= 25%) in der Unterphase *(Wasser)* befinden. Stoff A ist also eher *lipophil*, weil Ether ein lipophileres Lösungsmittel als Wasser ist. Hat ein anderer Stoff B einen Verteilungskoeffizienten $K = 0{,}33$, so kehrt sich die Verteilung um (25% Oberphase/75% Unterphase), der Stoff B ist eher *hydrophil*.

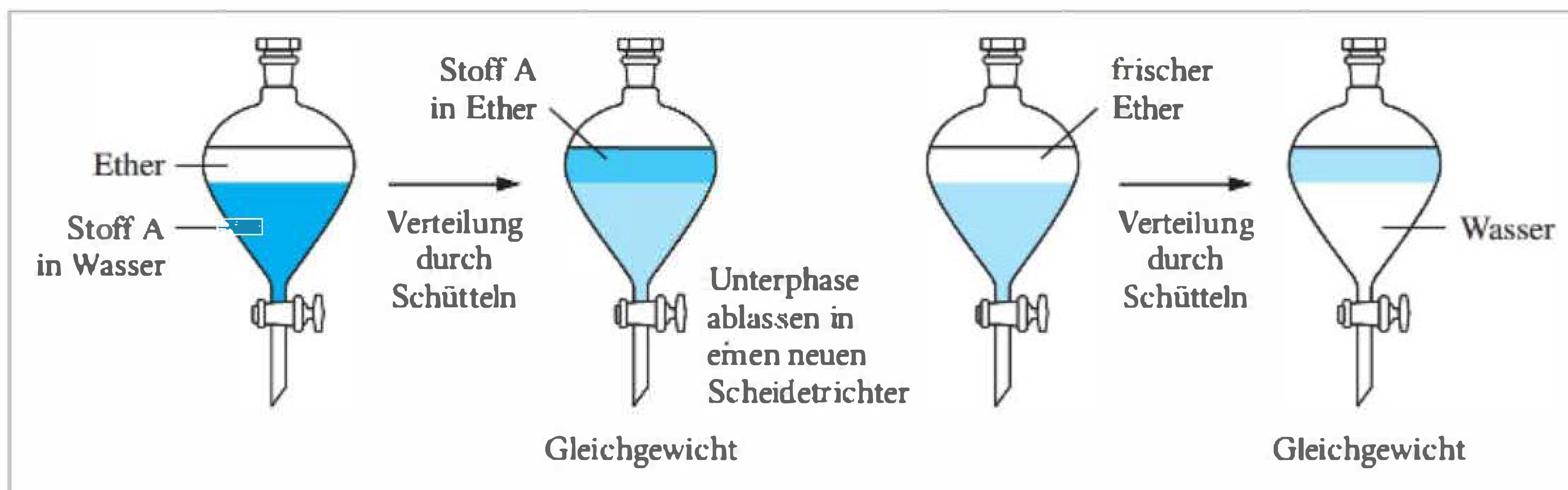


Abb. 5/1 Extraktion des Stoffes A ($K = 3$) durch Verteilung zwischen Wasser und Etherphase in einem Scheidetrichter. Die unterschiedlichen Tönungen spiegeln die verschiedenen Konzentrationen des Stoffes A wider.

Liegt der oben betrachtete Stoff A in Wasser gelöst vor, so kann man ihn fast vollständig aus der Wasserphase herausziehen (extrahieren), indem man die Wasserphase *mehrfach* mit frischem Ether ausschüttelt (Abb. 5/1). Am Schluss befindet sich Stoff A nicht mehr in der Wasserphase.

Liegen die oben genannten Stoffe A ($K = 3$) und B ($K = 0{,}33$) nebeneinander in Wasser vor, so wird beim Ausschütteln mit Ether aufgrund der unterschiedlichen K-Werte der Stoff A bevorzugt extrahiert. Durch mehrfache Wiederholung der Verteilung mit frischem Ether kann man A und B in dafür geeigneten Apparaturen trennen *(Gegenstromverteilung)*.

5.3 Henry-Dalton-Gesetz

In Analogie zum Nernst-Verteilungsgesetz können wir nun auch die Verteilung eines Gases zwischen der Gasphase und einer Flüssigkeit *quantitativ* beschreiben. Nehmen wir die Luft, die wir einatmen, gegenüber Wasser als Beispiel. Luft ist ein Gasgemisch aus etwa 21% Sauerstoff (O_2), 78% Stickstoff (N_2) und 1% anderen Gasen. Bei Normaldruck (1,013 bar = 1013 hPa) beträgt der Partialdruck p_{O_2} 21% vom Normaldruck, also etwa 0,210 bar (210 hPa). Der Partialdruck des Stickstoffs ist entsprechend höher.

! Der Gesamtdruck eines Gasgemisches ist die Summe der Partialdrucke der individuellen Gase in der Mischung.

Die Konzentration des gelösten Anteils von Sauerstoff in Wasser korreliert bei eingestelltem Gleichgewicbt mit dem Partialdruck des Sauerstoffs. Allgemein gilt: Das Verhältnis der Konzentration des Gases A in einer Flüssigkeit zum Partialdruck des Gases A (p_A) über dieser Flüssigkeit ist konstant. Die Konstante K ist stoffspezifisch und temperaturabhängig.

Formt man das Henry-Dalton-Gesetz um, so lautet es: Die Konzentration des Gases A in einer Flüssigkeit ist proportional dem Partialdruck des Gases (p_A) über dieser Flüssigkeit.

Henry-Dalton-Gesetz: $\frac{[A]}{p_A} = K$ oder: $[A] = K \cdot p_A$

p_A = Partialdruck des Gases (in bar)
$[A]$ = Konzentration des Gases im Lösungsmittel (in mol/L)
K = Konstante



Die Lunge reguliert den Gasaustausch

Der O_2-Partialdruck der Atemluft beeinflusst das O_2-Angebot im Blut. Allerdings spielt hier nicht nur die physikalische Löslichkeit eine Rolle (24 mL O_2 pro Liter Blut bei 37 °C), sondern auch die Tatsache, dass Sauerstoff chemisch an *Hämoglobin* (Hb) gebunden wird (1 g Hb bindet 1,34 mL O_2). Bei etwa 150 g Hb pro Liter Blut wird also etwa 10-fach mehr Sauerstoff gebunden, als sich physikalisch in 1 L Blut löst. Die reversible Bindung an Hb ist für den Transport von O_2 wichtig und es erhöht sich die im Gewebe verfügbare Menge an Sauerstoff. Jedes Molekül O_2, das in der Lunge oder im Gewebe ausgetauscht wird, durchläuft jedoch den Zustand der physikalischen Lösung. Auch der CO_2-Gehalt in Gewebe und Blut wird über die Atmung reguliert. Gleiches gilt für die Konzentration von Fremdgasen, z. B. *Lachgas* (N_2O) als Narkosemittel. Bei einer *Inhalationsnarkose* wird das Fremdgas der Atemluft beigemengt, der Partialdruck bestimmt die Tiefe der Narkose. Am Ende wird das im Körper physikalisch gelöste Narkosegas über die Atemluft rasch eliminiert.

5.4 Adsorption an Oberflächen

Adsorption

Gase und Flüssigkeiten oder in Flüssigkeiten gelöste Stoffe werden an der Oberfläche von Festkörpern mehr oder weniger stark festgehalten (adsorbiert). Den Festkörper nennt man Adsorbens. Häufige Verwendung finden *Aktivkohle* oder *Kieselgel*. Wie viel Fremdstoff ein Adsorbens aufnehmen kann, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Zunächst spielen die Eigenschaften des Adsorbens, der zu adsorbierenden Substanz und ggf. auch des Lösungsmittels eine wichtige Rolle. Liegen diese Eigenschaften fest, ergeben sich folgende Abhängigkeiten für den Adsorptionsvorgang:

1. Größe der Oberfläche. Je feiner das Adsorbens zermahlen wird, d.h. je kleiner seine *Korngröße* ist, desto mehr Substanz kann pro Gramm Adsorbens adsorbiert werden. Zerkleinerte oder poröse Materialien haben eine vergrößerte Oberfläche, an die mehr Substanz binden kann.
2. Konzentration der zu adsorbierenden Substanz. Innerhalb gewisser Grenzen wächst die Aufnahmefähigkeit des Adsorbens für eine Substanz mit deren Partialdruck bzw. deren Konzentration in der Umgebung des Adsorbens. Die Beladung erreicht schließlich jedoch einen Grenzwert.
3. Temperatur. Da sich an der Grenzfläche zum Adsorbens heterogene Gleichgewichte einstellen, ist der gesamte Vorgang temperaturabhängig. Die Aufnahmefähigkeit für eine Substanz *sinkt* mit steigender Temperatur.


Beispiele für Adsorptionsvorgänge sind *Gasmasken* und bestimmte *Filter* zur Reinigung von Wasser, Abgasen oder als Teil von Zigaretten. *Aktivkohle* und *Heilerde* werden bei Magen-Darm-Entzündungen eingesetzt, um belastende Stoffe zu binden. Außerdem spielt die Adsorption bei der *Chromatographie* eine wichtige Rolle (☞ Kap. 5.6).

5

5.5 Gleichgewichte in Gegenwart von Membranen

5.5.1 Membran

Eine Membran ist wie eine dünne, poröse Folie, die als Schicht oder Hülle z. B. zwei Flüssigkeitsräume vor dem Vermischen schützt, aber aufgrund ihrer begrenzten Durchlässigkeit Diffusionsprozesse modifizieren und kontrollieren kann. Haben die Maße der Hohlräume oder Poren molekulare Dimension (10 – 100 nm), werden große Moleküle (z.B. Proteine) vom Durchtritt durch die Membran ausgeschlossen, während kleinere Moleküle (z. B. Wasser) oder Ionen von Salzen ungehindert passieren können. Solche Membranen bezeichnet man als semipermeabel, sie sind nur teilweise durchlässig, sie wirken gewissermaßen als molekulare Filter.

semipermeabel


Eine Membran ist semipermeabel, wenn kleinere Moleküle und Ionen hindurchtreten können, während größere Moleküle zurückgehalten werden.

5.5.2 Diffusion

Einfache Diffusion. Lässt man in ein mit Wasser gefülltes Glas ohne umzurühren etwas Tinte tropfen, so bilden sich Schlieren und man beobachtet nach einer Weile eine gleichmäßige Blaufärbung des Wassers. Dieser Farbausgleich ist ein Beispiel für die einfache (= passive = freie) Diffusion, deren Merkmal der Ausgleich von Konzentrationsunterschieden von Stoffen durch die Eigenbewegung der Teilchen ist.

einfache Diffusion

Einfache Diffusion erfolgt auch dann, wenn zwei verschieden konzentrierte Lösungen des Stoffes A durch eine *Membran* voneinander getrennt sind, die für den Stoff A und das Lösungsmittel durchlässig ist. Die Moleküle von A wandern von der konzentrierteren Lösung in die weniger konzentrierte entlang des *Konzentrationsgradienten*, die Diffusion ist gerichtet. Längs des Diffusionsweges ist die Teilchenzahl von A zunächst unterschiedlich, gleicht sich mit der Zeit jedoch aus. Sobald der Gleichgewichtszustand erreicht ist, diffun-

dieren in jeder Richtung gleich viele Moleküle durch die Membran, die Konzentration von A links und rechts der Membran ist gleich.

> **!** Einfache oder passive **Diffusion** ist der spontane Konzentrationsausgleich von Molekülen oder Ionen durch die Eigenbewegung der Teilchen.

Die Diffusionsfähigkeit und -geschwindigkeit eines Moleküls hängt u. a. von seiner *Größe*, von der *Viskosität des Lösungsmittels* und von der *Temperatur* ab. Ob eine passive Diffusion durch eine Membran überhaupt möglich ist, hängt außerdem von der *Porengröße* ab. Kleine Moleküle oder Ionen können in der Regel leichter diffundieren als große.

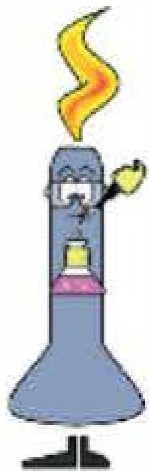
aktiver Transport

Aktiver Transport. Die passive Diffusion ist beim Stoffaustausch einer lebenden Zelle mit der Umgebung eher die Ausnahme. In den Zellen müssen für bestimmte Stoffe häufig Konzentrationen aufrechterhalten werden, die kleiner oder größer sind als in der Umgebung, z. B. ist die Konzentration der $K^{\oplus}$-Ionen in der Zelle größer als außerhalb. *Konzentrationsgradienten* an Membranen sind für eine *lebende* Zelle typisch. Vollständiger Konzentrationsausgleich durch passive Diffusion bedeutet den Tod. Viele Stoffe werden *gegen* einen Konzentrationsgradienten, d. h. unter Aufwendung von Energie, in eine Zelle eingeschleust oder aus ihr herausgebracht, z. B. durch die $K^{\oplus}/Na^{\oplus}$-Pumpen. Diesen Vorgang bezeichnet man als **aktiven Transport**.

5.5.3 Dialyse

Dialyse

Die **Dialyse** wird im biochemischen Labor dazu genutzt, aus einer wässrigen Lösung *niedermolekulare* Bestandteile (z.B. Ionen von Salzen) von *hochmolekularen* (z.B. Proteine, Enzyme) abzutrennen. Dazu füllt man die Ausgangslösung in einen Beutel, der aus einer semipermeablen Dialysemembran besteht, und hängt ihn in destilliertes Wasser, das man ggf. einige Male erneuert oder das man an der Dialysemembran langsam vorbeiströmen lässt. Nach einiger Zeit sind die niedermolekularen Stoffe durch die Membran in die äußere Wasserphase, das *Dialysat*, diffundiert. Die hochmolekularen Stoffe bleiben in der Lösung innerhalb des Beutels zurück.



> **Die Niere kontrolliert den Flüssigkeitshaushalt**
> Die *Niere* scheidet niedermolekulare Stoffe aus dem Stoffwechsel und überschüssiges Wasser als *Urin* aus. In einem ausgeklügelten System von Filtration und Rückresorption an *semipermeablen Membranen* hält die Niere Volumen und Zusammensetzung der extrazellulären Flüssigkeit konstant. Dazu passiert das Blut täglich etwa 300-mal die Niere, es entstehen etwa 150 L Primärharn, der auf 1 – 2 L reduziert wird. Über die Niere werden nicht nur dem Stoffwechsel entstammende *Schlackenstoffe* (z.B. Harnstoff) ausgeschieden, auch niedermolekulare Arzneistoffe oder Gifte können den Körper direkt oder nach Transformation in der Leber auf diesem Weg verlassen. Bei einem Ausfall beider Nieren muss der Patient in bestimmten Zeitabständen sein Blut mit Hilfe eines *Dialysators* „waschen" lassen. Das Blut wird durch den Dialysator gepumpt, an geeigneten Membranen mit physiologischer Salzlösung „gewaschen" und wieder in den Körper zurückgeführt. Die niedermolekularen Giftstoffe diffundieren in die Salzlösung.

5.5.4 Osmose

Osmose

> **!** Unter **Osmose** versteht man die Diffusion von Wasser durch eine semipermeable Membran in die wässrige Lösung einer Substanz A, für die die Membran undurchlässig ist.

Abbildung 5/2 zeigt das Prinzip der Osmose: Aus der linken Kammer wird reines Lösungsmittel in die rechte Kammer strömen, um die dortige Lösung, die die Substanz A enthält, gemäß dem Konzentrationsgradienten zu verdünnen. Durch das Hereinströmen des Lösungsmittels nimmt das Volumen der Flüssigkeit in der rechten Kammer zu, wäh-

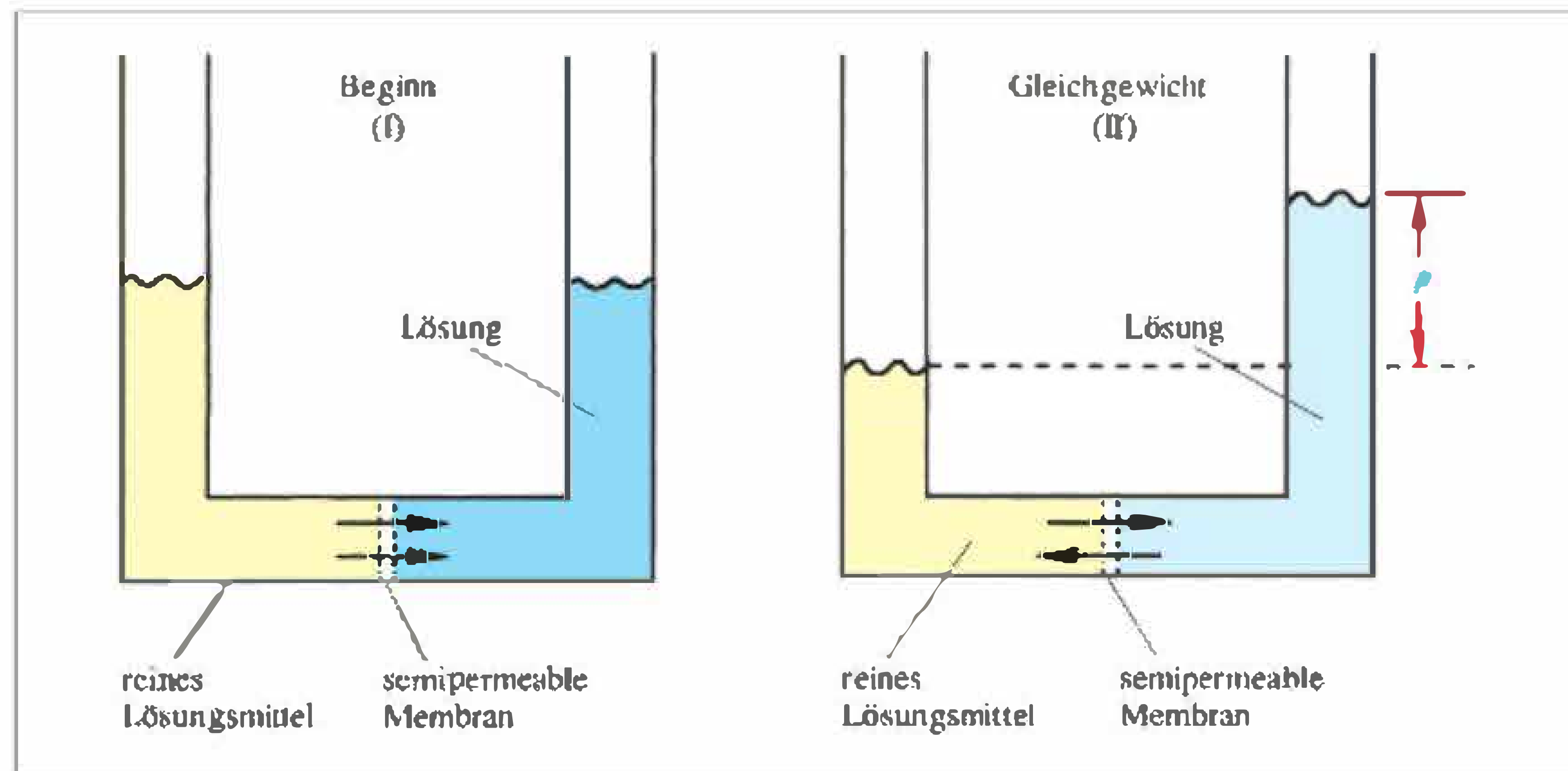


Abb. 5/2 Darstellung der Osmose. Zustand zu Beginn des Experiments (I) und nach Erreichen des Gleichgewichts (II) (→ Diffusionsrichtung des Lösungsmittels; p = hydrostatischer Überdruck, der p_{osm} der Lösung entspricht).

rend es in der linken Kammer abnimmt. Durch die aufsteigende Flüssigkeitssäule in der rechten Kammer wird ein Druck p *(= hydrostatischer Druck)* erzeugt, der auf die Membran wirkt. Dieser Druck erhöht die Tendenz des Lösungsmittels, wieder in die andere Kammer zurückzuströmen, und wirkt somit dem Verdünnungsbestreben entgegen. Im Gleichgewicht ist die Zahl der in beide Richtungen diffundierenden Lösungsmittelmoleküle gleich groß. Der auftretende hydrostatische Überdruck wird als osmotischer Druck (p_{osm}) bezeichnet. Er ist von der Temperatur und von der Konzentration der gelösten Substanz A abhängig.

osmotischer Druck

$p_{osm} = [A] \cdot R \cdot T$ — [A] = Konzentration von Substanz A (in mol/L); R = allgemeine Gaskonstante (8,31 $kPa \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); T = absolute Temperatur (in K)

Ist die gelöste Substanz ein Salz, so zerfällt dieses beim Lösen in zwei und mehr Ionen. Der osmotische Druck der Salzlösung ist von der *Zahl* der entstehenden Ionen abhängig, nicht von der Ladung oder der Größe. Aus Kochsalz (NaCl) z. B. entstehen beim Lösen in Wasser zwei Ionen ($Na^{\oplus}$ und $Cl^{\ominus}$), d. h., aus 1 mol NaCl entstehen insgesamt 2 mol der Ionen, aus 1 mol $CaCl_2$ entsprechend 3 mol der Ionen ($Ca^{2\oplus}$, 2 $Cl^{\ominus}$). Die wirksame osmotische Konzentration (*Osmolarität*, osmol/L) einer Salzlösung weicht von der *Molarität* (mol/L) der Lösung ab.



$$NaCl \longrightarrow Na^{\oplus} + Cl^{\ominus} \qquad CaCl_2 \longrightarrow Ca^{2\oplus} + 2\,Cl^{\ominus}$$

Beispiele.

1. Welchen osmotischen Druck hat eine Glucoselösung mit c = 1 mol/L bei 0 °C?

   $p_{osm} = 1 \cdot 8{,}31 \cdot 273 = 2269$ kPa = 22 690 hPa = **22,7 bar**

2. Welchen osmotischen Druck hat eine Kochsalzlösung (c = 1 mol/L) bei 37 °C?

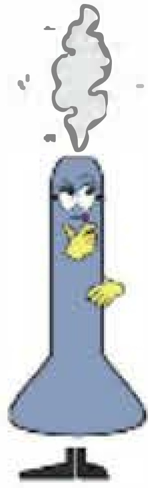
   $p_{osm} = 2 \cdot 8{,}31 \cdot 310 = 5152$ kPa = 51 520 hPa = **51,5 bar**

Man sieht, dass der osmotische Druck der Kochsalzlösung wegen der doppelten Teilchenzahl in der Lösung und wegen der erhöhten Temperatur mehr als doppelt so groß ist als bei der Glucoselösung.

3. Welchen osmotischen Druck hat Blut bei 37 °C?
   Blut ist ein komplexes Substanzgemisch aus Protein-, Zucker- und Salzanteilen. Der osmotische Druck wird ganz überwiegend von den im Blut enthaltenen Ionen bestimmt.
   Wir rechnen mit einer für den osmotischen Druck wirksamen Konzentration (Osmolarität) von c = 0,308 mol/L für die Teilchen.

   $p_{osm} = 0{,}308 \cdot 8{,}31 \cdot 310 = 793{,}4$ kPa = 7934 hPa = 7,93 bar

4. a) Wie viel molar ist eine Kochsalzlösung, die denselben osmotischen Druck hat wie das Blut?
   b) Wie viel Gramm NaCl enthält 1 L dieser Kochsalzlösung?
   c) Wie viel prozentig an NaCl ist diese Kochsalzlösung?



Antworten:
a) 51,5 bar entsprechen 1 mol/L NaCl
   7,93 bar entsprechen x mol/L NaCl; x = 7,93/51,5 = 0,154 mol NaCl
b) Im nächsten Schritt benötigt man die molare Formelmasse von NaCl. Sie beträgt 23 + 35,5 = 58,5 g/mol.
   1 mol/L entspricht 58,5 g NaCl
   0,154 mol/L entsprechen x g NaCl; x = 58,5 · 0,154 = 9,001 g NaCl
c) Die Kochsalzlösung enthält 9 g NaCl pro Liter, in 100 g Lösung sind 0,9 g NaCl enthalten, die Lösung ist 0,9%ig.



Osmodiuretika
Bei drohendem Nierenversagen oder bei einem *Hirnödem* (beispielsweise nach einem Schädel-Hirn-Trauma) können *Osmodiuretika*, wie z.B. der Zuckeralkohol *Mannit (= Mannitol)*, eingesetzt werden, um unerwünschte Wasseransammlungen zu vermeiden. Diese Substanzen werden in der Niere glomerulär filtriert, aber tubulär nicht rückresorbiert. Beim Hirnödem wird intravenös eine *hypertonische* Lösung von Mannitol infundiert, damit das überschüssige Wasser dem *osmotischen Druck* folgend ausgeschieden werden kann und der bedrohliche Hirndruck, der zu Bewusstlosigkeit oder Atemstörungen führt, absinkt.

Bei größeren Konzentrationsunterschieden an semipermeablen Membranen bauen sich vergleichsweise hohe Drücke auf, die eine Membran zum Platzen bringen können. Suspendiert man z.B. Erythrozyten in Wasser, so hat dieses im Vergleich zur Zelllösung einen *niedrigeren* osmotischen Druck, es ist hypotonisch. Die Erythrozyten schwellen durch Aufnahme von Wasser an und platzen (*„osmotischer Schock"*). Suspendiert man Erythrozyten hingegen in einer hypertonischen Lösung, d.h. einer Lösung mit *höherem* osmotischem Druck als in der Zelle (z.B. in einer Glucoselösung aus Beispiel 1), so schrumpfen die Erythrozyten durch Abgabe von Wasser. Zur Aufrechterhaltung der normalen Funktionen der Erythrozyten bedarf es einer isotonischen (= *gleicher* osmotischer Druck) Lösung als Umgebung. Dieser Zustand ist erreicht, wenn eine 0,9%ige Kochsalzlösung zum Einsatz kommt.

hypotonisch
hypertonisch
isotonisch



Eine 0,9%ige Kochsalzlösung wird als **physiologische Kochsalzlösung** bezeichnet, sie ist bezogen auf das Blut isotonisch.

Die Niere wacht darüber, dass bei den im Körper zirkulierenden Flüssigkeiten (z.B. Lymphe, Blut) die für die jeweilige Organfunktion notwendige Konzentration an Salzen konstant bleibt. Überschüssiges sowie Giftstoffe werden im Urin ausgeschieden. Die *Osmolarität* des Urins wird vornehmlich durch die Ionen der Salze (überwiegend NaCl) und Harnstoff bestimmt. Ist der Wasseranteil im Urin groß (bei verstärkter *Diurese*), ist der Urin hypoton, ist er klein, entsprechend hyperton. Die Niere kann also Anpassungs- und Ausgleichsprozesse vollziehen.



Warum sind Regenwasser oder Meerwasser „giftig"?
Flüssigkeitsverluste beim Menschen dürfen weder durch destilliertes Wasser (z.B. Regenwasser) noch durch Meerwasser, das 3,5% Salz enthält, ausgeglichen werden. In beiden Fällen kommt es zu osmotischen Extremsituationen, die zum Tode führen. Die „Vergiftung" erfolgt hier durch Substanzen, die dem Leben in höchstem Maße dienlich sind (Wasser, NaCl). Die nicht angepasste Konzentration sorgt für die lebensbedrohlichen Störungen im Stoffwechsel. Mit anderen Worten: Immer wenn Flüssigkeitsverluste ausgeglichen werden oder offene Wunden oder Schleimhäute mit Flüssigkeiten in Berührung kommen, sollte eine isotonische Kochsalzlösung die Basis bilden.

5.5.5 Membranpotenzial

Membranpotenzial

Sind bei Verteilungsvorgängen an Membranen Ionen beteiligt, wie es bei allen Körperzellen der Fall ist, muss man neben der Tendenz zum Konzentrationsausgleich durch Diffusion auch nach der Elektroneutralität fragen. Durch ungleiche Verteilung negativ und positiv geladener Ionen an der Plasmamembran entsteht eine Potenzialdifferenz, das sog. **Membranpotenzial.** Innerhalb der Zellen überwiegen $K^{\oplus}$- gegenüber $Na^{\oplus}$-Ionen (30:1), außerhalb ist es umgekehrt. Der Ladungsausgleich wird innerhalb der Zellen z. B. von Proteinen oder Aminosäuren getragen, außerhalb von $Cl^{\ominus}$-Ionen. Entlang des Konzentrationsgradienten diffundieren $K^{\oplus}$-Ionen durch selektive Ionenkanäle (☞ Kap. 7.1.2) aus der Zelle heraus, die Anionen bleiben zurück. Das Zellinnere lädt sich dadurch gegenüber der Außenseite negativ auf. Es entsteht ein *Ruhepotenzial* mit negativem Vorzeichen. Für dessen Aufrechterhaltung gibt es z.B. die *$Na^{\oplus}$/$K^{\oplus}$-Pumpe*, die unter Energieverbrauch (ATP-Hydrolyse) zwei $K^{\oplus}$-Ionen hinein- und drei $Na^{\oplus}$-Ionen herauspumpt. Durch Reizeinwirkung kann sich das Ruhepotenzial verändern, es entsteht ein elektrischer Impuls, der sich fortpflanzt und so eine Information weitergibt. Die Fähigkeit, Membranpotenziale aufzubauen, ist ein Merkmal lebender Zellen.

5



Nervenreizleitung, was ist das?
Es gibt bestimmte Zellen, die auf einen physikalischen oder chemischen Reiz mit einer spezifischen Reaktion, einer *Erregung,* reagieren und diese weiterleiten können. Diese Fähigkeit ist bei den Nervenzellen des Menschen besonders ausgeprägt. Das *Ruhepotenzial* an der Membran beträgt bis zu −100 mV. In den Zellen ist die Konzentration der $K^{\oplus}$-Ionen größer als die der $Na^{\oplus}$-Ionen, außerhalb ist es umgekehrt. Bei der Nervenerregung wird unter dem Einfluss von Neurotransmittern (Überträgerstoffe, die an Nervenendigungen freigesetzt werden) die Permeabilität der Membran für $Na^{\oplus}$-Ionen durch Öffnung von *$Na^{\oplus}$-Kanälen* plötzlich erhöht, das Potenzial bricht zusammen *(Depolarisation)* und kann sich sogar umkehren (positiv innen, negativ außen). Der elektrische Impuls, das sog. Aktionspotenzial, kann weitergeleitet werden. Das Ruhepotenzial wird auf zwei Wegen rasch wiederhergestellt: 1. durch Öffnen von $K^{\oplus}$-Kanälen ($K^{\oplus}$-Ionen strömen mit dem Konzentrationsgradienten aus), 2. durch aktiven Transport mit Hilfe einer ATP-getriebenen $Na^{\oplus}$/$K^{\oplus}$-Pumpe (s.o.). Alle Prozesse laufen im Bereich von Millisekunden ab. Bemerkenswert ist, dass hier die feinen Unterschiede der Ionen der Elemente Natrium und Kalium für das Nerven-Sinnes-System genutzt werden (☞ Kap. 7.1.2).

Ionenkanäle



Jede Zellmembran ist ein Kunstwerk
Für die Entwicklung des Lebens war die Ausbildung von *biologischen Membranen* eine Voraussetzung, um sich von der Umgebung (z.B. Meerwasser) abzugrenzen, die Substanzen im Innenraum einer Zelle den Bedürfnissen anzupassen und diesen Innenraum vor dem Anfluten unerwünschter Substanzen zu schützen. Jede Zellmembran besteht aus einer Lipid-Doppelschicht (Bilayer, ☞ Kap. 17.2), die von Proteinmolekülen durchsetzt und durchzogen ist. Biologische Membranen sind aber keine undurchdringlichen Barrieren, sondern in ihrer molekularen Struktur flexibel und können sowohl für polare Teilchen (z. B. Ionen, Wasser) als auch für unpolare Moleküle eine selektive Durchlässigkeit

Bilayer

herstellen. Dafür sind die membrangebundenen Proteine verantwortlich, die Poren und Ionenkanäle bilden können, und Carrier, die Moleküle durch die Lipid-Doppelschicht schleusen.

5.6 Verfahren zur Stofftrennung

Heterogene Gleichgewichte können zur *Stofftrennung* genutzt werden. Voraussetzung dafür ist, dass sich die Stoffe beim Wechsel zwischen den Phasen nicht zersetzen. Die Gewinnung von Reinstoffen aus Reaktionsgemischen oder aus Extrakten von biologischem Material ist für die Anwendung in Biologie, Chemie oder Medizin von großer Bedeutung. Um dies zu erreichen, benötigt man geeignete Trennverfahren.

Destillation

Destillation. Verfahren, um Flüssigkeiten auf der Basis unterschiedlicher Siedepunkte zu trennen.

Laborpraxis: Eine Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt. Der entstehende Dampf wird an einer anderen Stelle der Apparatur abgekühlt (kondensiert), die zurückgebildete Flüssigkeit kann separat aufgefangen werden (Abb. 5/3). Eine Stofftrennung durch Destillation hat zur Voraussetzung, dass die im Gemisch vorliegenden Stoffe A und B *unterschiedliche Siedepunkte* besitzen. Während der niedriger siedende Stoff A schon am Siedepunkt verdampft, reicht die Temperatur für den höher siedenden Stoff B dafür noch nicht aus, so dass sein Anteil im Dampf geringer ist. Im Dampf und damit im Kondensat reichert sich der leichter flüchtige Stoff A an, in der zurückbleibenden Flüssigkeit der Stoff B. Sorgt man dafür, dass sich diese Gleichgewichtseinstellung während der Destillation mehrfach wiederholt (z. B. durch Verwendung einer *Kolonne*), wird eine gute Trennung erzielt, die letztlich auf *Dampfdruckunterschieden* beruht. Wenn die Stoffe bei Normaldruck einen sehr hohen Siedepunkt haben, vermindert man den äußeren Druck, um den Siedepunkt zu erniedrigen (☞ Kap. 4.5). Der Prozess wird als *Vakuumdestillation* bezeichnet.

Kristallisation

Kristallisation. Verfahren, um feste Stoffgemische aufgrund von Löslichkeitsunterschieden in einem vorgegebenen Lösungsmittel zu trennen.

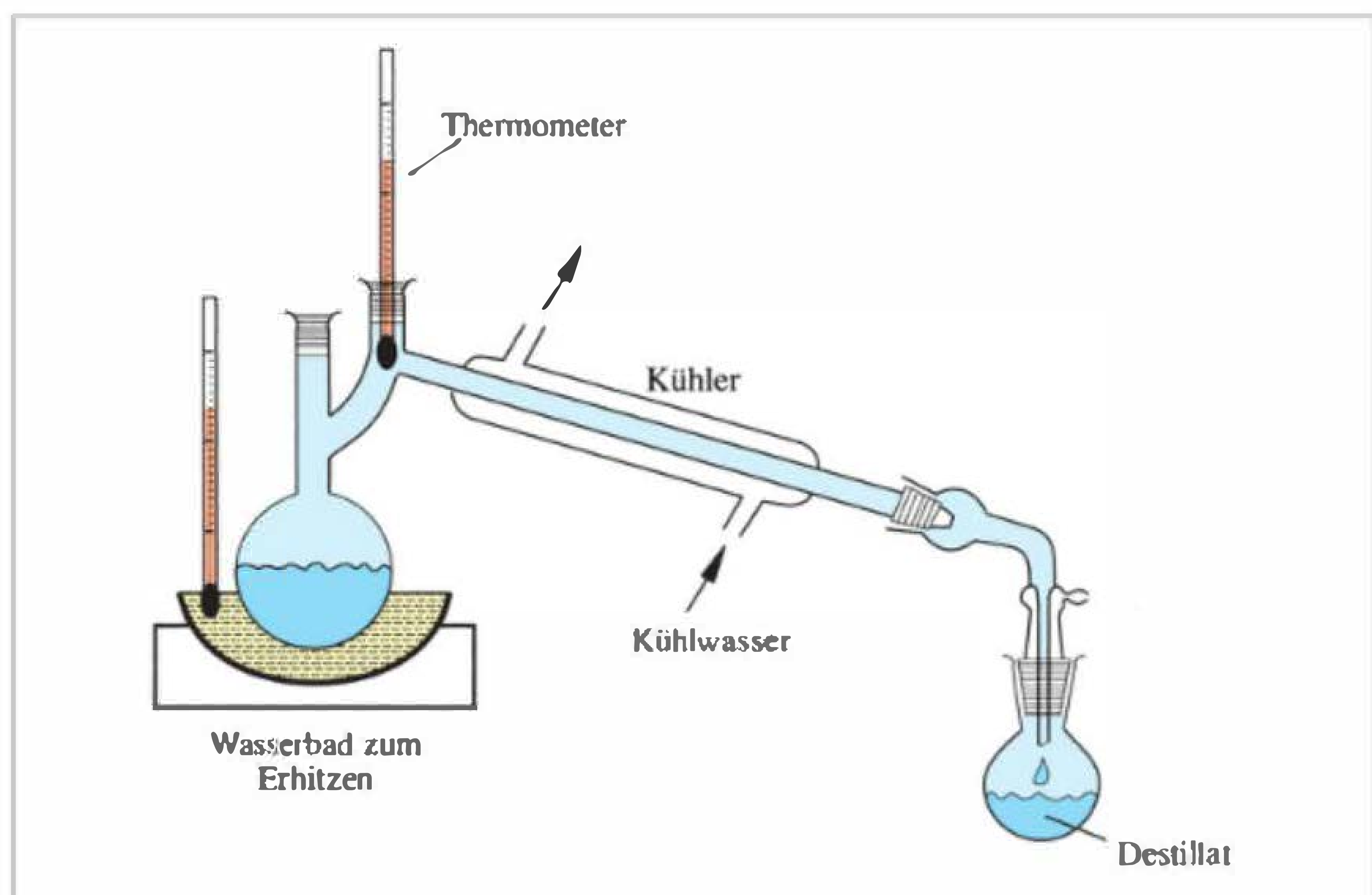
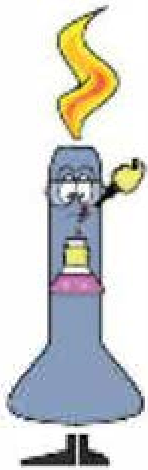


Abb. 5/3 Einfache Destillationsapparatur.

Laborpraxis: Ein Stoffgemisch A/B wird in einem geeigneten Lösungsmittel unter Erwärmen vollständig gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert der Stoff mit der geringeren Löslichkeit zuerst aus und kann durch Absaugen über einen Filter oder vorsichtiges Abgießen der Restlösung (= Dekantieren) abgetrennt werden. Die Trennung beruht auf *Löslichkeitsunterschieden.* Beim Abkühlen kann es passieren, dass die Löslichkeit eines Stoffes längst unterschritten ist, ehe die Kristallisation einsetzt. Es liegt dann eine sog. *übersättigte Lösung* vor, aus der der Stoff nach Bildung eines Kristallisationskeims schlagartig auskristallisiert.



Filtration. Verfahren zur Abtrennung fester Bestandteile in einer Flüssigkeit, z.B. nach erfolgter Kristallisation (s.o.).
Laborpraxis: Als Filter dient eine poröse Trennschicht aus *Filterpapier* oder *Sinterglas* („Fritte") in einer geeigneten Apparatur. Der Feststoff bleibt im Filter hängen, die Flüssigkeit läuft durch. Das Verfahren lässt sich durch Druck bzw. Unterdruck beschleunigen. Es gibt sog. *Membranfilter* mit Porenweiten von 100 bis 200 nm, die verwendet werden, um Lösungen mit hitzeempfindlichen Substanzen steril, d. h., keimfrei zu filtrieren *(Sterilfiltration).* Dies ist bei Lösungen von Vitaminen oder Arzneistoffen sowie bei Seren oder Impfstoffen die Methode der Wahl. Auch Trinkwasser kann man so von Mikroorganismen befreien.

Extraktion

Flüssig-Flüssig-Verteilung (Extraktion). Verfahren, um Stoffe aufgrund unterschiedlicher Verteilungskoeffizienten in einem zweiphasigen Lösungsmittelsystem zu trennen (☞ Kap. 5.2).

Dialyse

Dialyse. Verfahren, um z.B. Proteine an einer semipermeablen Membran zu entsalzen (☞ Kap. 5.3.3).

Chromatographie

Chromatographie. Verfahren, um Stoffe durch partielle Adsorption an einer stationären festen Phase und gezielte Ablösung mit einer beweglichen flüssigen oder gasförmigen Phase zu trennen.
Laborpraxis: Es werden Gleichgewichte zwischen zwei Phasen genutzt. Die feste Phase ist in einer Säule unbeweglich *(stationär)*, die andere ist beweglich *(mobil)* und durchströmt die stationäre Phase. In der mobilen Phase befinden sich die Stoffe, die getrennt werden sollen, entweder gelöst im Fließmittel oder als Gase gemischt mit einem Trägergas. Der Trennsituation entsprechend spricht man von **Flüssigkeitschromatographie** oder **Gaschromatographie**. Bei beiden gibt es verschiedene Varianten (Tab. 5/1).

stationäre/ mobile Phase

Varianten der stationären Phase. Die Einzelkomponenten eines Stoffgemisches werden getrennt, weil sie unterschiedliche Wechselwirkungen mit der stationären Phase aufweisen. Es stellen sich Verteilungsgleichgewichte zwischen der Lösung der zu trennenden Stoffe und dem Trägermaterial ein. Unterschiedliche Verteilungskoeffizienten und mehrfache Wiederholungen der Gleichgewichtseinstellung führen zur Trennung, d. h., die Länge der Wegstrecke, auf der mobile und stationäre Phase sich begegnen, spielt eine wichtige Rolle. Die Wechselwirkungen, auf denen die Trennung an der stationären Phase beruht, lassen sich wie folgt angeben:

- **Adsorption**, z.B. an Kieselgel, das eine hydrophile Oberfläche besitzt.
- **Hydrophobe Wechselwirkung,** z.B. an RP-Kieselgel (RP = reversed phase), das hydrophobe Reste an seiner Oberfläche trägt.
- **Ionenaustausch** an der Oberfläche einer Polymer-Matrix, die positiv oder negativ geladene organische Reste (z.B. $-NR_3^{\oplus}$, $-SO_3^{\ominus}$, $-COO^{\ominus}$) trägt. Unterschiedliche Ion-Ion-Wechselwirkungen erfolgen in Abhängigkeit vom pH-Wert oder von der Ionenkonzentration der mobilen Phase.
- **Gelfiltration** an einer porösen Polymer-Matrix mit Hohlräumen, in die kleine Moleküle hineindiffundieren können und zurückgehalten werden, während große Moleküle außen vorbeiwandern. Die Trennung erfolgt nach Molekülgröße.

Laborpraxis: Die Flüssigkeitschromatographie (engl. *liquid Chromatography,* Abk. LC) an größeren Säulen dient der präparativen Trennung von Stoffgemischen (Abb. 5/4). Im Ergebnis erhält man größere Mengen reiner Substanzen für chemische oder biochemische

Tab. 5/1 Verschiedene Arten der Chromatographie.

	stationäre Phase	mobile Phase
Flüssigkeitschromatographie (LC)		
1) Säulenchromatographie (SC; Abb. 5/4)	Adsorbenzien: Kieselgel, Aluminiumoxid, Cellulose, RP-Kieselgel	organische Lösungsmittel (auch gemischt mit Wasser)
2) Hochdruck-Flüssigkeits-chromatographie (HPLC)	Adsorbenzien wie oben, jedoch in druckfesten Säulen	wie oben, jedoch unter hohem Druck (bis 300 bar)
3) Dünnschichtchromatographie (DC; Abb. 5/5)	Adsorbenzien wie oben, jedoch in dünner Schicht auf Glas oder Alufolie	wie oben
4) Gelchromatographie (= Gelfiltration)	Polysaccharid-Matrix mit Hohlräumen	Wasser oder organische Lösungsmittel
5) Ionenaustausch-chromatographie	poröse Polymer-Matrix mit ionischen Gruppen an der Oberfläche	Wasser, wässrige Pufferlösungen, Salzlösungen
6) Affinitätschromatographie	Polymer-Matrix mit Molekülen an der Oberfläche, die nur mit den gesuchten Molekülen eine Wechselwirkung eingehen	Wasser
Gaschromatographie (GC; Abb. 5/6)	Trägermaterial in einer Säule, beladen mit einer hochsiedenden Flüssigkeit, heizbarer Ofen	H_2, He, N_2 oder Ar als Trägergas

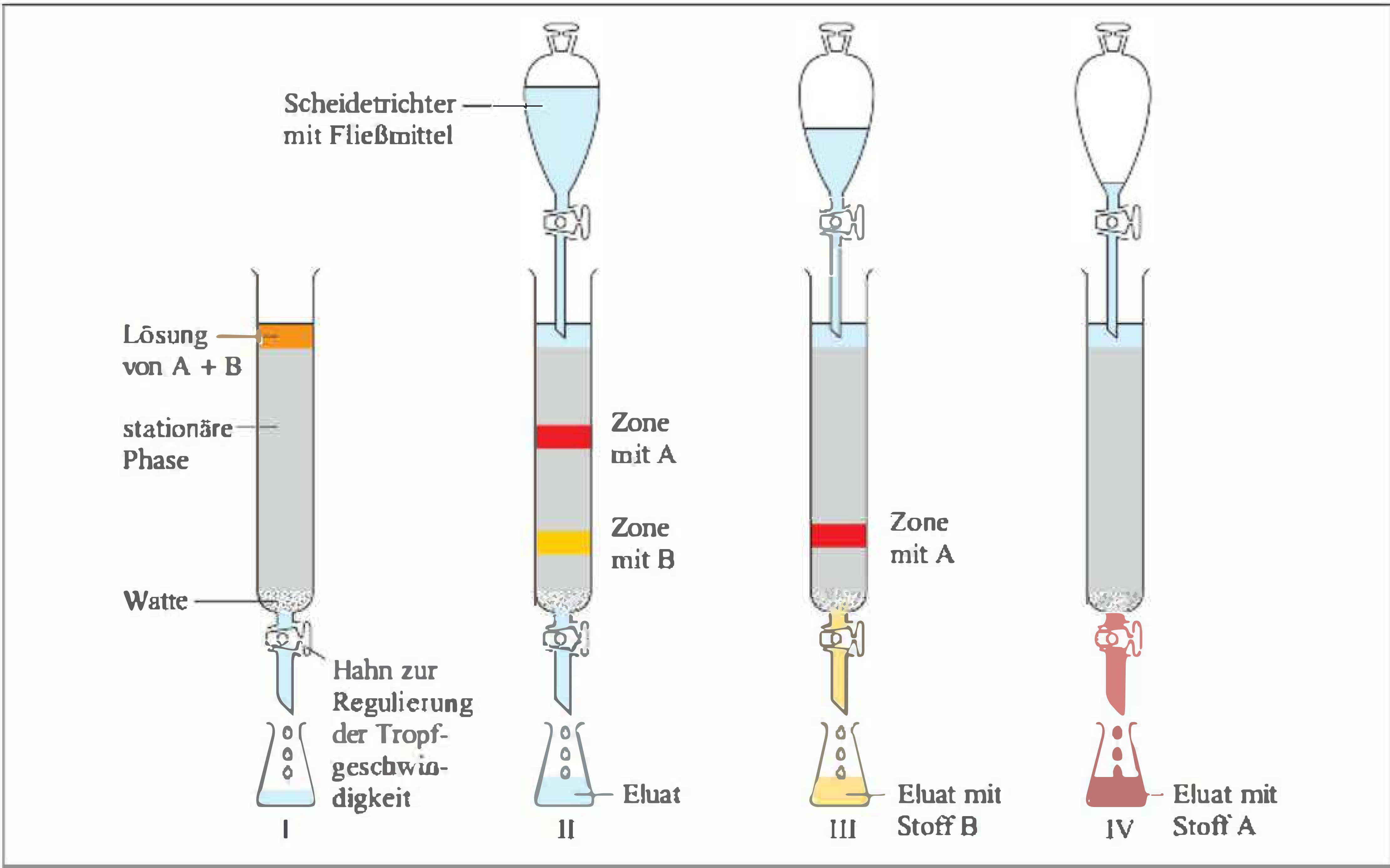


Abb. 5/4 Stofftrennung durch Säulenchromatographie (SC).
I: Stoffgemisch A/B, im Fließmittel gelöst, wird auf die stationäre Phase (in einer Glassäule) aufgegeben.
II: Mit dem Fließmittel (= Elutionsmittel) wird nachgewaschen, A und B trennen sich bei der Wanderung durch die Säule.
III: B ist mit dem Elutionsmittel aus der Säule herausgetropft und befindet sich im Eluat.
IV: A ist mit dem Elutionsmittel herausgetropft und befindet sich im Eluat.

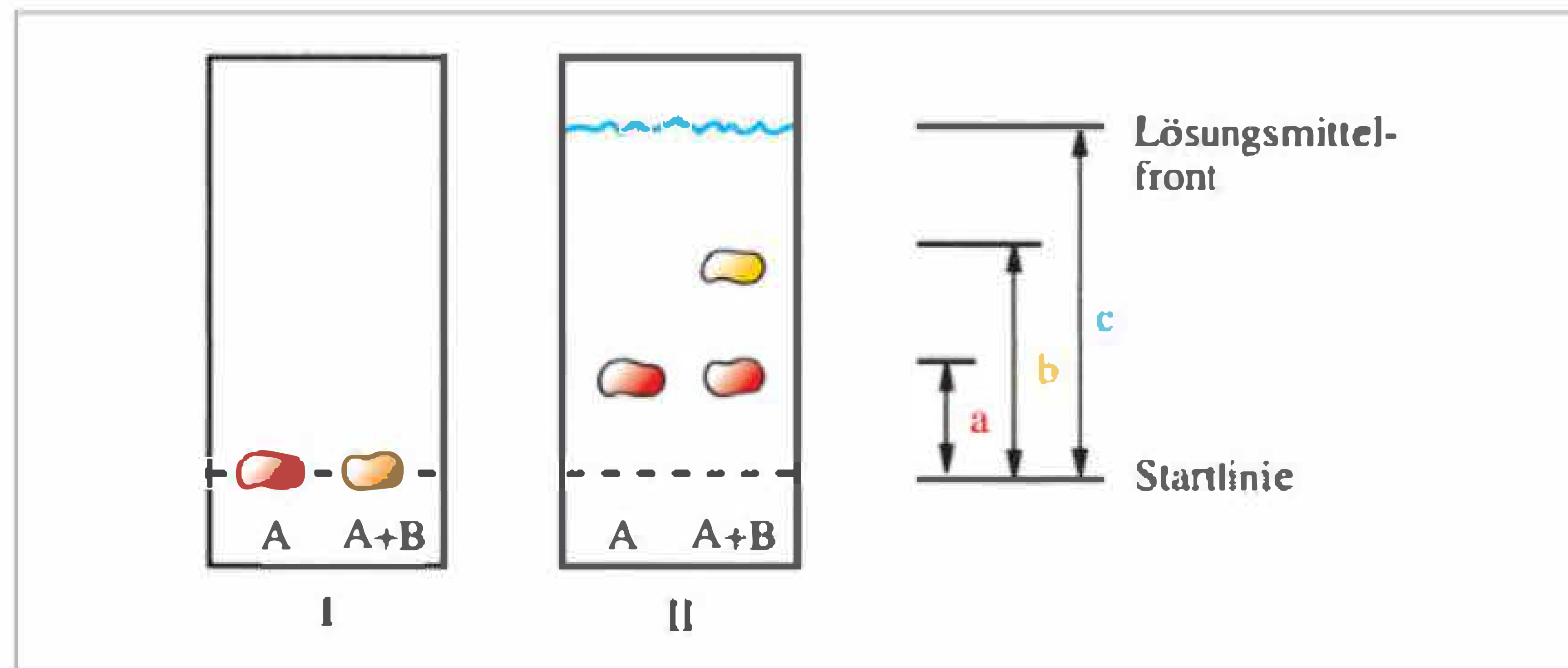


Abb. 5/5 Schematische Zeichnung eines Dünnschichtchromatogramms (DC). (I) Reine Substanz A und ein Substanzgemisch sind an der Startlinie aufgetragen. (II) Nach der Entwicklung des DC: a = Laufstrecke von Reinsubstanz A, b = Laufstrecke von Reinsubstanz B, c = Laufstrecke des Fließmittels, R_f-Wert für A: a/c; R_f-Wert für B: b/c.

Zwecke. Das Fließmittel wird in diesem Fall auch *Elutionsmittel* genannt, die aus der Säule heraustropfende Flüssigkeit ist das *Eluat*. Bei farbigen Substanzen ist es kein Problem, die Trennung an der stationären Phase mit dem Auge zu beobachten. Bei farblosen Substanzen muss das Eluat z. B. einen *UV-Detektor* passieren, der UV-aktive Substanzen durch Absorption von Licht bei einer vorgegebenen Wellenlänge anzeigt. Zusätzlich kann man das Eluat auch fortlaufend in einem Massenspektrometer (MS, ☞ Kap. 23.6) oder NMR-Gerät (☞ Kap. 23.4) untersuchen. Man spricht von *gekoppelten Methoden* (z.B. LC-UV, LC-MS oder LC-NMR). Am Ende verdampft man das Lösungsmittel des Eluates und zurück bleibt der Reinstoff.

5

R_f-Wert
Retentionszeit

Chromatographische Daten. Die chromatographischen Daten eines Reinstoffes (☞ Kap. 4.7) sind der R_f-Wert bei der Dünnschichtchromatographie und/oder die Retentionszeit (t_r) bei der HPLC oder Gaschromatographie. Sie sind für einen Reinstoff *spezifisch*, dienen als Reinheitskriterium und können zur Identifizierung herangezogen werden. Wenn ein unbekannter Reinstoff in diesen Werten mit einem bekannten Reinstoff übereinstimmt, so ist dies ein starker Hinweis, dass die Stoffe identisch sind. Um ganz sicherzugehen, benötigt

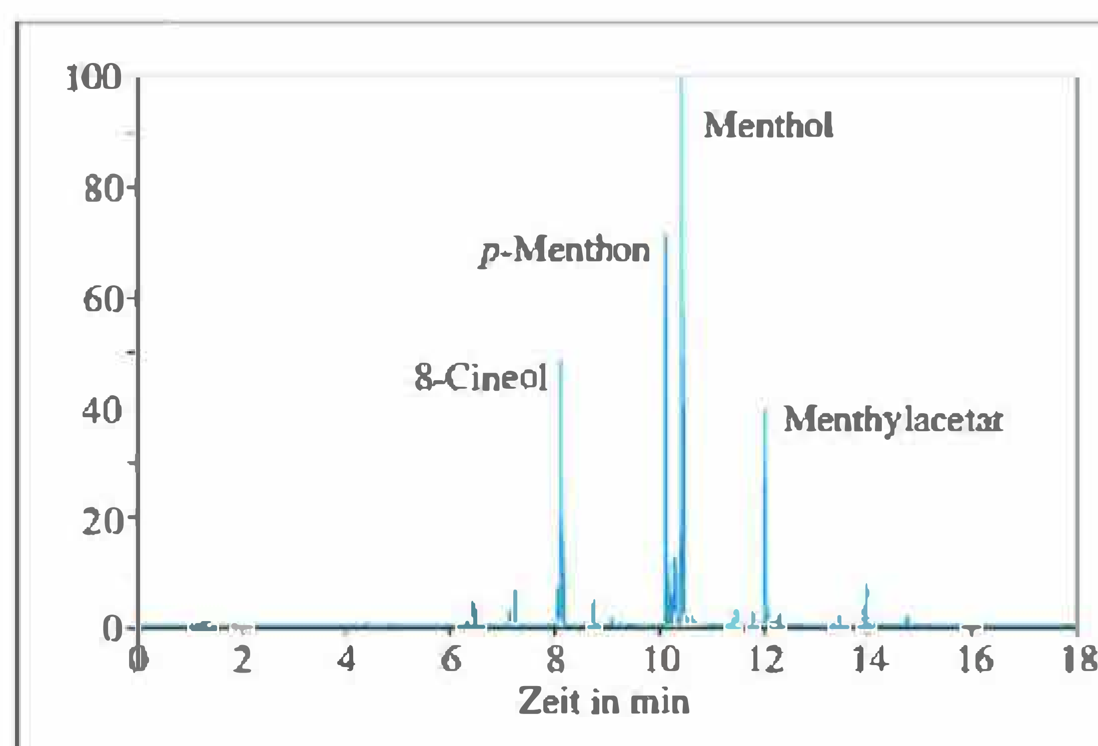


Abb. 5/6 Beispiel für ein Gaschromatogramm. Getrennt wurden die flüchtigen Aromastoffe im *Pfefferminztee*. Die Trennung erfolgte an einer Kieselgel-Normalphase (CP-Sil 8 CB) mit Helium als Trägergas. Anzeige der Peaks in einem Flammen-Ionisations-Detektor (FID).

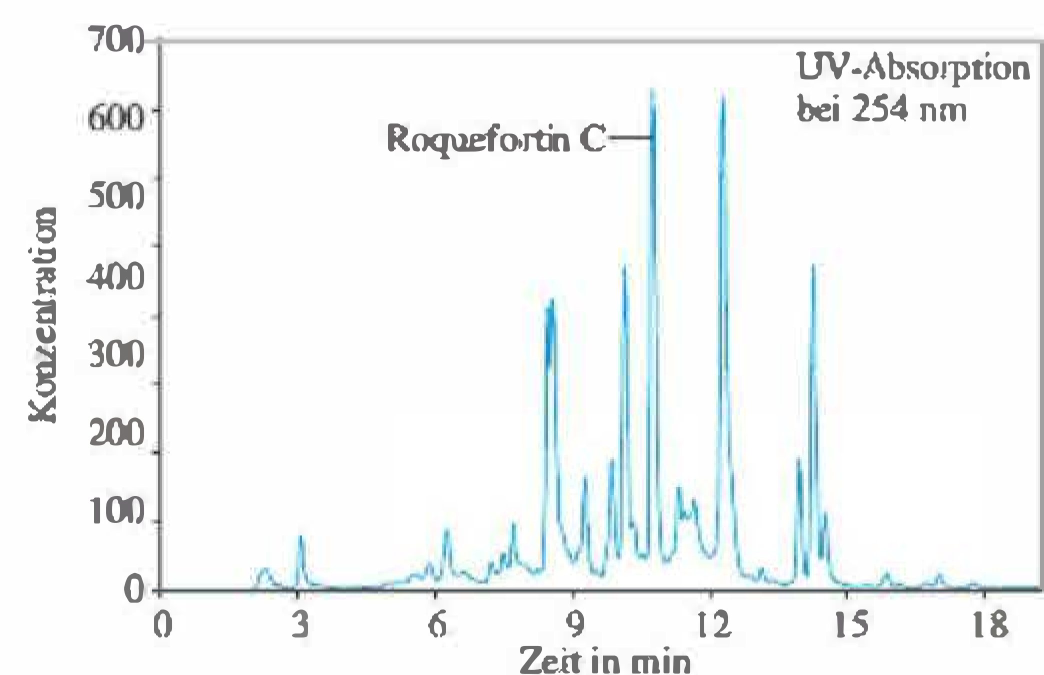


Abb. 5/7 Beispiel für eine HPLC-Trennung. Getrennt wurde der Myzelextrakt des Pilzes aus Roquefort-Käse *(Penicillium roqueforti)*. Unter den sechs Hauptkomponenten befindet sich das Mykotoxin *Roquefortin C*, ferner sind zahlreiche Nebenkomponenten zu sehen. Die Trennung erfolgte an einer RP18-Säule (Nucleodur 100-5 C18 ec, 250 × 3 mm) mit Acetonitril/Wasser (0,1% Trifluoressigsäure enthaltend) als Fließmittel, Anzeige der Peaks im UV-Detektor bei 254 nm.

man in der Regel noch ein zweites Kriterium (z.B. ein NMR- oder Massenspektrum, ☞ Kap.23).

Laborpraxis: Der R_f-Wert ist der Quotient aus der Laufstrecke der Substanz zur Laufstrecke des Fließmittels (Abb. 5/5). Der Wert ist dimensionslos und liefert Werte zwischen 0 (die Substanz bleibt am Start hängen) und 1 (die Substanz läuft mit der Laufmittelfront). Die Retentionszeit (in Minuten) ist die Zeit, die ein Stoff benötigt, um durch eine Trennsäule hindurchzuwandern (Abb. 5/6 und 5/7).

Wenn man chromatographische Daten *reproduzieren* will, müssen die Bedingungen für die Trennung genau bekannt sein und eingehalten werden (z.B. Art des Trägermaterials, Korngröße, Zusammensetzung des Fließmittels, Laufstrecke oder Durchflussgeschwindigkeit des Fließmittels, Temperatur).

Elektrophorese

Elektrophorese. Verfahren zur Trennung von geladenen Teilchen in einem elektrischen Feld.

Laborpraxis: Aminosäuren liegen je nach pH-Wert der Lösung als *Kationen*, neutral oder als *Anionen* vor (☞ Kap. 19.1.4). Als Beispiel nehmen wir ein Gemisch aus drei Aminosäuren (A/B/C), das auf einen mit Pufferlösung (pH = 6) angefeuchteten Filterpapierstreifen aufgetragen wird. An den Enden des Streifens legt man in einer geeigneten Apparatur über Kontaktelektroden eine *Gleichspannung* an (Abb. 5/8, links). Nach 20 min Stromfluss färbt man die farblosen Aminosäuren mit einem geeigneten Reagenz an und siebt, dass eine Trennung erfolgt ist (Abb. 5/8, rechts). Am Start (A) bleibt die Aminosäure *Glycin* liegen, sie ist bei pH = 6 nach außen hin *neutral*. Der Punkt $B^{\oplus}$ markiert eine Aminosäure, die bei pH = 6 als *Kation* vorliegt und zur Kathode gewandert ist (z.B. *Arginin*). Der Punkt $C^{\ominus}$ könnte zur *Asparaginsäure* gehören, sie liegt bei pH = 6 als *Anion* vor. Dass $B^{\oplus}$ und $C^{\ominus}$ nicht die gleiche Entfernung vom Startpunkt haben, hängt mit ihrer Größe zusammen, kleine Aminosäuren wandern schneller als große. Für die Trennung von *Proteinen* und *Nukleinsäuren* gibt es eine Reihe von Varianten (z.B. die Gelelektrophorese), die in Kap. 19.2.5 besprochen werden.

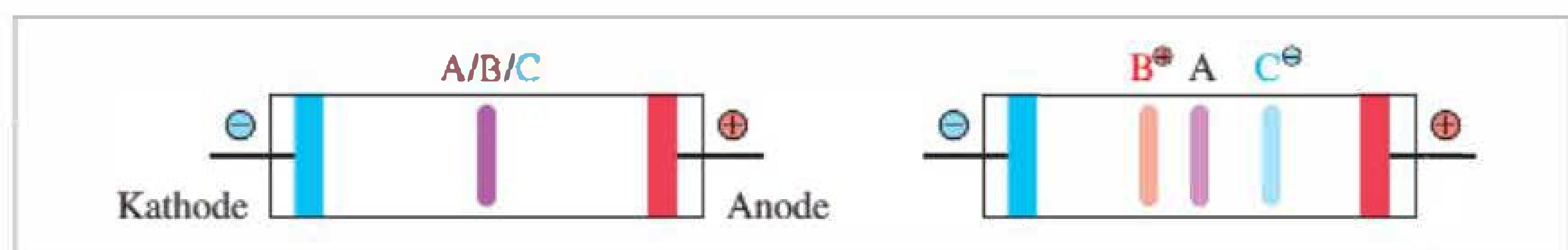


Abb. 5/8 Elektrophorese eines Gemisches dreier Aminosäuren (A/B/C) bei pH = 6.
Links: am Beginn. Rechts: nach 20 min.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Abkürzungen oder Beispiele angeben können:
Gesättigte Lösung – Löslichkeit – hydrophil – hydrophob – lipophil – lipophob – Verteilungsgleichgewicht – Nernst-Verteilungsgesetz – Henry-Dalton-Gesetz – Adsorption – Kristallisation – Destillation – Filtration – einfache Diffusion – Osmose – Osmolarität – Dialyse – semipermeable Membran – hypotonisch – hypertonisch – isotonisch – Membranpotenzial – Chromatographie – R_f-Wert – Retentionszeit – Elektrophorese.

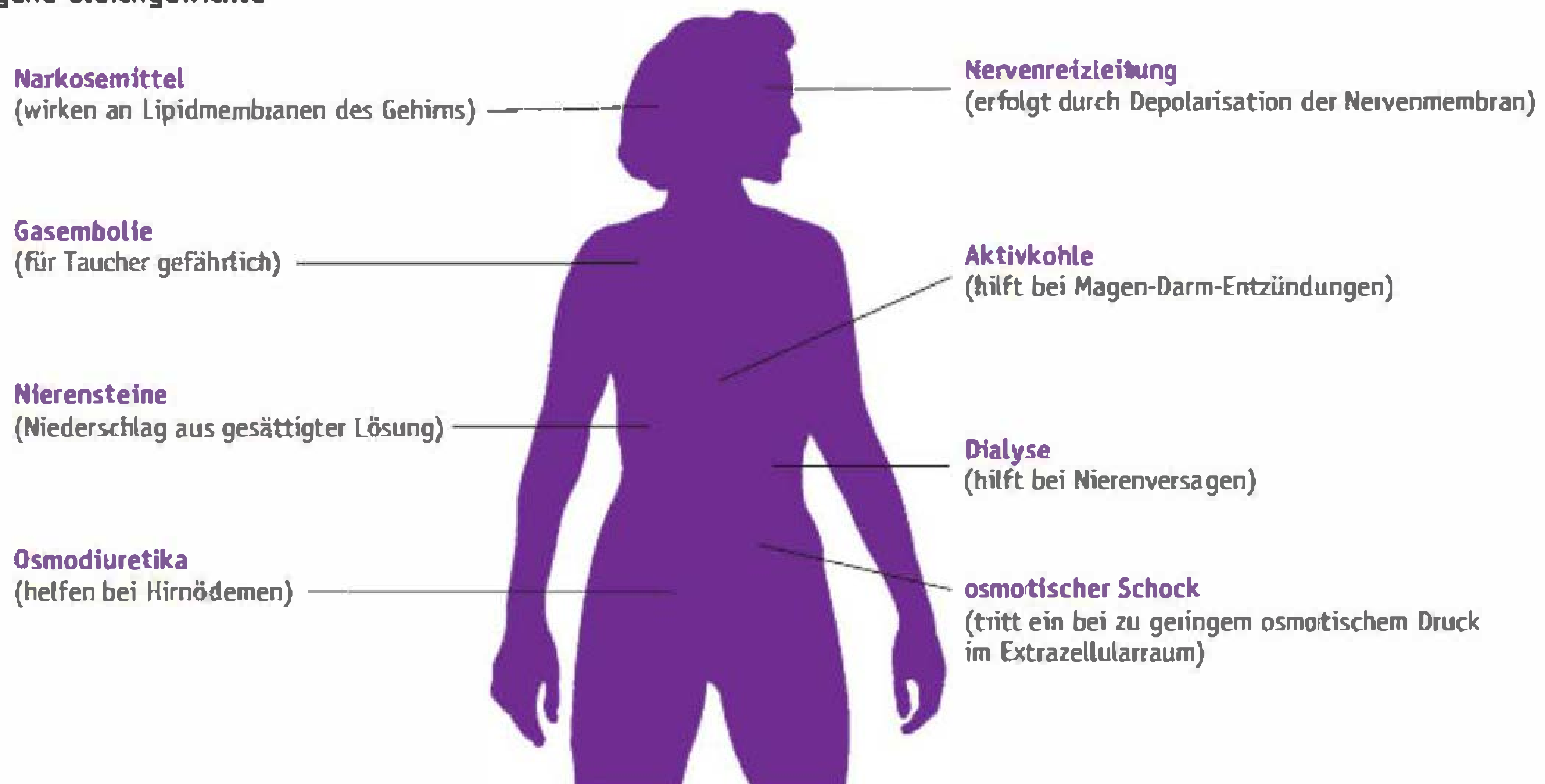
Aufgaben

1. Was ist ein *heterogenes Gleichgewicht*? Geben Sie drei Beispiele!
2. Was ist eine gesättigte, was eine *übersättigte* Lösung?
3. Wie sind die Begriffspaare *hydrophil/hydrophob* und *lipophil/lipophob* mit den Begriffen *polar/unpolar* verknüpft?
4. Von welchen Faktoren hängt die *Löslichkeit* eines Stoffes ab?
5. Ein Stoff mit $K = 0{,}25$ wird in gleichen Volumina zweier flüssiger Phasen verteilt. Wie viel % des Stoffes befinden sich nach der Gleichgewichtseinstellung in der Oberphase?
6. Beschreiben Sie die *Etherextraktion* zur Abtrennung eines lipophilen, in Wasser gelösten Stoffes! Wie viel % eines Stoffes mit $K = 9$ verbleiben nach *zweimaliger Etherextraktion* in der wässrigen Phase?
7. Von welchen Größen ist die *Löslichkeit eines Gases* in einer Flüssigkeit abhängig?
8. Warum entwickeln sich beim Öffnen einer Sprudelflasche CO_2-Gasblasen?
9. Von welchen Faktoren ist die *Adsorption* eines Stoffes an ein vorgegebenes Adsorbens abhängig?
10. Welches ist der wesentliche Unterschied zwischen *einfacher Diffusion* und *aktivem Transport* an einer Membran?
11. Welches Trennverfahren bedient sich einer *semipermeablen Membran*?
12. Von welchen Größen ist der *osmotische Druck* einer Lösung abhängig?
13. Bestimmen Sie den *osmotischen Druck* von drei jeweils 0,1 molaren wässrigen Lösungen, die Glucose, Kochsalz bzw. Calcium(II)-chlorid enthalten! Welche der Lösungen sind gegenüber dem osmotischen Druck des Blutes *hypertonisch* bzw. *hypotonisch*?
14. Was passiert, wenn man 10 mL 0,9%ige Kochsalzlösung intravenös (i. v.) injiziert?
15. Wie viel Gramm Kochsalz muss man abwiegen, um 1 L einer isotonischen Lösung zu erhalten?
16. Was muss geschehen, damit ein an einer Membran gebildetes *Membranpotenzial* zusammenbricht?
17. Worauf beruht die Stofftrennung bei der *Destillation*, worauf bei der *Kristallisation*?
18. Nennen Sie drei Faktoren, die die Stofftrennung bei der *Chromatographie* beeinflussen!
19. Erläutern Sie das Prinzip der *Dünnschichtchromatographie*!
20. Worin besteht der Unterschied zwischen *Flüssigkeits-* und *Gaschromatographie*?

5

Bedeutung für den Menschen

Heterogene Gleichgewichte



KAPITEL

6 Chemische Reaktionen

Orientierung

Chemische Reaktionen stehen im Zentrum der Chemie. Ohne die Umwandlung der chemischen Elemente in chemische Verbindungen oder von chemischen Verbindungen ineinander ist die Stoffvielfalt auf der Erde undenkbar. Dies betrifft sowohl den Bereich der Mineralien (anorganische Verbindungen) als auch den Bereich der Biomoleküle (organische Verbindungen). Hinzu kommen viele chemische Verbindungen, die es in der Natur gar nicht gibt, die aber dennoch für den Menschen wertvoll sind. Allen Stoffumwandlungen liegen generelle Prinzipien zugrunde, die dabei helfen, Reaktionsgleichungen aufzustellen und die Triebkraft eines Prozesses zu erfassen. Wer Lebensprozesse verstehen will, muss den Ablauf chemischer Reaktionen korrekt beschreiben können. Entdecken Sie dabei, mit welchen „Tricks" die Natur Reaktionskaskaden entwickelt hat, um die in den Stoffen enthaltene Energie umzuwandeln und maximal zu nutzen.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Wie lassen sich chemische Reaktionen kurz und prägnant beschreiben?
- Was haben alle chemischen Reaktionen gemeinsam?
- Warum laufen chemische Reaktionen überhaupt ab?
- Kann man vorhersagen, in welche Richtung eine chemische Reaktion läuft, und lässt sich die Richtung beeinflussen?
- Warum laufen manche Reaktionen in lebenden Organismen nicht genauso ab wie im Reagenzglas?

6.1 Definition

chemische Reaktionen

Die Stoffe, die die Materie bilden, sind die chemischen Elemente bzw. die aus ihnen hervorgegangenen chemischen Verbindungen. Die Umwandlung von Elementen in Verbindungen und umgekehrt erkennt man daran, dass sich die physikalischen *und* chemischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe ändern. Man spricht von **chemischen Reaktionen** oder chemischen Umsetzungen. Ihre Beschreibung und die Ableitung der zugehörigen Gesetze stehen im Mittelpunkt der *Chemie*.


Chemische Reaktionen sind Stoffumwandlungen.

Im Bereich der anorganischen Chemie gehen viele chemische Reaktionen von den Elementen und deren Ionen aus. Vier wichtige Reaktionstypen werden exemplarisch genannt: (1), (2) und (3) sind Beispiele für Reaktionen unter Beteiligung von *Ionen*, (4) ist ein Beispiel für die Reaktion von *Elementen*.

1. Säure-Base-Reaktion: $HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$
2. Fällungs-Reaktion: $Ag^{\oplus} + Cl^{\ominus} \longrightarrow AgCl\downarrow$
3. Metallkomplex-Reaktion: $CuSO_4 + 4\,NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$
4. Redox-Reaktion: $2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$

6.2 Chemische Gleichungen

chemische Gleichung

Reaktionsgleichung. Eine chemische Reaktion wird durch eine chemische Gleichung, auch *Reaktionsgleichung* genannt, beschrieben. Vier Beispiele sind oben bei der Nennung der Reaktionstypen aufgeführt. Die Symbole und Formeln der Elemente und Verbin-

dungen, die an einer Reaktion beteiligt sind, werden so aufgeschrieben, dass *links* die Ausgangsstoffe (= *Edukte)* und *rechts* die daraus hervorgehenden Stoffe *(= Produkte)* stehen. Die Richtung der Reaktion wird durch einen Pfeil markiert. Viele chemische Reaktionen laufen in Lösung ab, d.h. in homogener Phase (☞ Kap. 4.7.2). Solange das Lösungsmittel nicht an der Reaktion teilnimmt, taucht es in der chemischen Gleichung nicht auf. Wenn Angaben zum Lösungsmittel fehlen, wird entweder keines benötigt oder die Reaktion läuft in Wasser ab.

Edukte, Produkte



Erhaltung der Masse. Sehen wir uns die Knallgasreaktion genauer an. In Worten ausgedrückt steht da, dass zwei Moleküle *Wasserstoff* und ein Molekül *Sauerstoff* unter Bildung von zwei Molekülen *Wasser* reagieren. Die Zahlen vor den Formeln *(= Koeffizienten)* geben die Zahl der reagierenden oder entstehenden Moleküle einer Sorte an. Dass bei der Reaktion Energie frei wird, lassen wir zunächst außer Acht. Um die Gleichung richtig zu schreiben, muss man also wissen, dass die bei Raumtemperatur gasförmigen Elemente Wasserstoff und Sauerstoff *molekular* als H_2 bzw. O_2 vorliegen und dass Wasser aus zwei H-Atomen und einem O-Atom besteht. Generell gilt, dass sich die Atome der Elemente im Verhältnis ganzer Zahlen vereinigen, im Beispiel Wasser 2 : 1. In dem Wort „Gleichung" steckt also, dass die Summen der Atome der Elemente auf der linken und rechten Seite gleich sein müssen. Dies bedeutet, dass auch die *Summen der Massen* auf beiden Seiten gleich sind. Man bezeichnet diese Gesetzmäßigkeit als Erhaltung der Masse.

Erhaltung der Masse

Erhaltung der Ladung. Betrachten wir folgende Reaktion zwischen Ionen:



Die Reaktionsgleichung besagt, dass ein Silber- und ein Chlorid-Ion zu dem schwer löslichen Salz *Silberchlorid* reagieren, das aus der wässrigen Lösung als Feststoff (= Niederschlag) ausfällt, was durch den senkrecht nach unten gerichteten Pfeil am AgCl ausgedrückt wird. Das Zahlenverhältnis der Ionen zueinander ist definiert (1 : 1). Es muss in diesem Fall nicht nur die *Massenbilanz* links und rechts des Reaktionspfeils übereinstimmen, sondern auch die *Ladungsbilanz*, d.h., die Summen der Ladungen links und rechts müssen gleich sein. Man bezeichnet diese Gesetzmäßigkeit als **Erhaltung der Ladung**.

Erhaltung der Ladung



Bei chemischen Reaktionen ist
- die Gesamtmasse der Edukte gleich der Gesamtmasse der Produkte (Erhaltung der Masse),
- die Summe der Ladungen der Edukte gleich der Summe der Ladungen der Produkte (Erhaltung der Ladung).

Summenformeln. In welchem Verhältnis die Atome oder Ionen verschiedener Elemente zu einer chemischen Verbindung zusammentreten, bleibt nicht dem Zufall überlassen. Es gehört zum chemischen Grundwissen, dass z.B. *Wasser* die Summenformel H_2O hat, *Ammoniak* NH_3 oder *Kohlendioxid* CO_2.

Mit den Gesetzmäßigkeiten beim Aufbau der Elektronenhülle und bei der Ausbildung von chemischen Bindungen kann man heute verstehen, wie es zu bestimmten Summenformeln kommt, und erklären, dass es z.B. neben CO_2 noch das giftige *Kohlenmonoxid* CO gibt, aber *kein* CO_3 oder CO_4. Herauszufinden, in welchem Zahlenverhältnis die Atome verschiedener Elemente sich zu einer Verbindung zusammenfinden, war anfangs ganz dem *Experiment* überlassen, d.h. der sorgfältigen Bestimmung der Massen- und Ladungsbilanz einer Reaktion. Daraus ergab sich die *Reaktionsgleichung*.

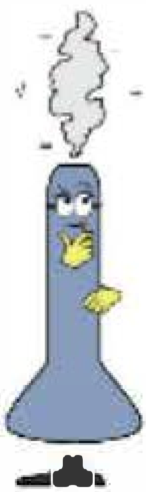
6.3 Stöchiometrische Berechnungen

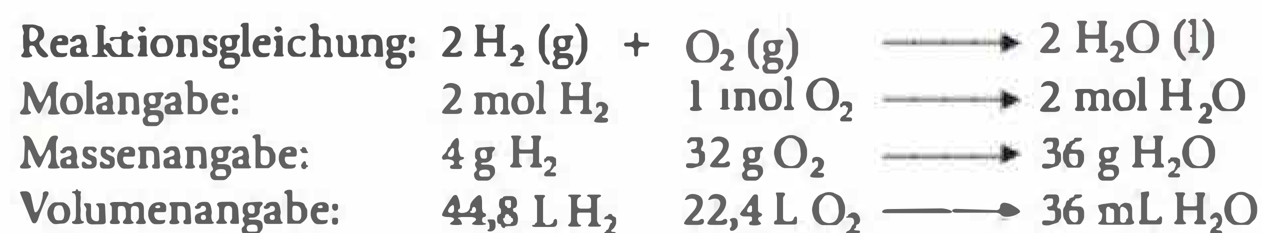
Die Reaktionsgleichung gibt Auskunft über die Zahlenverhältnisse der Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle), die als Edukte eingesetzt werden und als Produkte aus der Reaktion hervorgehen. Da jedes Teilchen eine Masse hat und die Summen der Massen links und rechts übereinstimmen müssen, kann man, von der Reaktionsgleichung ausgehend, *Massen* und *Volumina* der beteiligten Stoffe ausrechnen. Die für die Quantifizierung wichtigste Rechengröße ist die Stoffmenge n mit der Bezeichnung Mol (Einheitszeichen mol) (☞ Kap. 1.5, 3.3.6 und 3.4.2): Gleiche Stoffmengen verschiedener Stoffe enthalten die gleiche Anzahl Teilchen. Bei Flüssigkeiten kann man die Masse mithilfe der Dichte ins Volumen, bei Gasen mithilfe des Molvolumens (22,4 L; ☞ Kap. 4.2.2) ins Gasvolumen umrechnen.

Stoffmenge

Beispiel Knallgasreaktion. An der Knallgasreaktion wollen wir stöchiometrische Berechnungen *(= chemisches Rechnen)* üben. Wie viel Mole der Edukte und Produkte beteiligt sind, ergibt sich aus den Koeffizienten in der Reaktionsgleichung. Die molaren Massen M_m (☞ Kap. 3.4.2) ergeben sich durch Addition der Atommassen (H = 1 g/mol, O = 16 g/mol), die Zahlenwerte entnehmen Sie dem Periodensystem. Die Edukte sind gasförmig (g), das Produkt ist flüssig (l).

Aufgabe: Wie viel Gramm bzw. Liter Wasserstoff sind nötig, um 1 g (= 1 mL) *Wasser* herzustellen?





Reaktionsgleichung:	$2\,H_2$ (g) +	O_2 (g)	⟶	$2\,H_2O$ (l)
Molangabe:	2 mol H_2	1 mol O_2	⟶	2 mol H_2O
Massenangabe:	4 g H_2	32 g O_2	⟶	36 g H_2O
Volumenangabe:	44,8 L H_2	22,4 L O_2	⟶	36 mL H_2O

Die Berechnung ist eine Dreisatzaufgabe, in der man das aus der Reaktionsgleichung gegebene Massenverhältnis $H_2:H_2O$ (4:36) mit dem gesuchten (x:1) vergleicht. Das Molvolumen eines Gases beträgt unter Normalbedingungen 22,4 L.

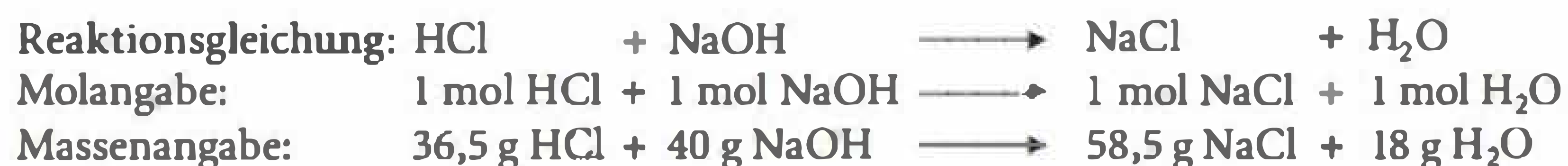
Massenberechnung: $\frac{4\text{ g }H_2}{36\text{ g }H_2O} = \frac{x\text{ g }H_2}{1\text{ g }H_2O}$; $x = \frac{4\text{ g}\cdot 1\text{ g}}{36\text{ g}} = 0{,}11\text{ g }H_2$

Volumenberechnung: $2\text{ g }H_2 = 22{,}4\text{ L }H_2$

$$0{,}11\text{ g }H_2 = \frac{22{,}4\text{ L}}{2\text{ g}}\cdot 0{,}11\text{ g} = 1{,}23\text{ L }H_2$$

Ergebnis: Es werden 0,11 g H_2 (= 1,23 L H_2) benötigt.

Beispiel Säure-Base-Reaktion. Anhand folgender Säure-Base-Reaktion soll ausgerechnet werden, wie viel Gramm *NaOH* nötig sind, um 10 g *Kochsalz* (NaCl) herzustellen. Bei Salzen gibt es keine Molekülmasse im eigentlichen Sinn, verwendet wird die Formelmasse (☞ Kap. 3.3.6).



Reaktionsgleichung:	HCl +	NaOH	⟶	NaCl + H_2O
Molangabe:	1 mol HCl +	1 mol NaOH	⟶	1 mol NaCl + 1 mol H_2O
Massenangabe:	36,5 g HCl +	40 g NaOH	⟶	58,5 g NaCl + 18 g H_2O

Für die Berechnung ist wichtig, dass 1 mol NaOH (40 g) zu 1 mol NaCl (58,5 g) führt. Durch Dreisatz lässt sich die für 10 g NaCl erforderliche Menge NaOH (x g) errechnen.

Berechnung: $\frac{40\text{ g NaOH}}{58{,}5\text{ g NaCl}} = \frac{x\text{ g NaOH}}{10\text{ g NaCl}}$; $x = \frac{40\text{ g}\cdot 10\text{ g}}{58{,}5\text{ g}} = 6{,}84\text{ g NaOH}$

Ergebnis: Es werden 6,84 g NaOH benötigt.

Ausbeute

Berechnung einer Ausbeute. Nicht immer findet bei einer chemischen Reaktion eine vollständige Umsetzung statt, es wird dann weniger vom gewünschten Produkt gebildet als erwartet. Die Ursachen hierfür können vielfältig sein: Die Edukte werden nicht vollständig verbraucht (☞ Kap. 6.5, Gleichgewicbtsreaktionen), Nebenreaktionen können zu anderen als den erwarteten Produkten führen oder das gewünschte Produkt verbraucht sich durch eine Folgereaktion. Die tatsächliche Ausbeute an gewünschtem Produkt ist also geringer als die theoretisch erwartete, maximal erzielbare Ausbeute. Das Verhältnis dieser beiden Größen multipliziert mit 100 ergibt die prozentuale Ausbeute in %. Die Prozentangabe für die tatsächlich erzielte Ausbeute an gewünschtem Produkt ist für einen Chemiker eine wichtige Kenngröße, die über die Effizienz einer Reaktion Auskunft gibt.

Aufgabe: Wie groß ist die prozentuale Ausbeute der Reaktion zwischen HCl und NaOH, wenn Sie mit 6,84 g NaOH aus obigem Beispiel anstelle der erwarteten 10 g NaCl tatsächlich nur 7,5 g NaCl erhalten?

Berechnung:
$$\frac{m_{\text{tatsächlich}}(\text{NaCl})}{m_{\text{theoretisch}}(\text{NaCl})} \cdot 100\% = \frac{7{,}5\text{ g} \cdot 100}{10\text{ g}} = 75\%$$

Ergebnis: Die prozentuale Ausbeute beträgt 75%.

Konzentrationsangaben. Viele Stoffumwandlungen laufen in *homogener Lösung* ab. Wenn man wissen will, in welchem Mol-Verhältnis die Stoffe vorgelegen haben, muss man die eingesetzten Volumina der Lösungen und ihre jeweiligen *Konzentrationen* kennen. Zur Verständigung benötigt man ein Konzentrationsmaß, also eine Angabe dazu, welche Menge eines Stoffes pro Volumen gelöst ist. Man benutzt üblicherweise entweder die Stoffmengenkonzentration (*c*) oder die Massenkonzentration.

Stoffmengenkonzentration

Die Stoffmengenkonzentration (früher Molarität) einer Lösung gibt an, wie viel Mol eines Stoffes A in 1 L der fertigen Lösung enthalten sind. Die Konzentration, als [A] oder *c*(A) abgekürzt, wird in mol/L angegeben. Entsprechende kleinere Einheiten sind mmol/L (10^{-3} mol/L), µmol/L (10^{-6} mol/L) und nmol/L (10^{-9} mol/L). Es gilt: $c = n/V$ (n = Stoffmenge, V = Volumen).

Beispiele.
1. *Chlorwasserstoff* (HCl) hat eine Molmasse von 36,5 g/mol. 36,5 g HCl in so viel Wasser gelöst, dass genau 1 L Salzsäure entsteht, ergeben eine *1 molare* (Abkürzung: 1 M) Lösung: *c*(HCl) = [HCl] = 1 mol/L.
   Zu beachten ist hier, dass man weniger als 1 L Wasser zur Herstellung von 1 L Lösung benötigt, da die 36,5 g HCl auch einen Teil des Volumens einnehmen.
2. *Natriumhydroxid* (NaOH) hat eine Molmasse von 40 g/mol. Löst man 80 g NaOH in so viel Wasser, dass genau 1 L Natronlauge entsteht, erhält man eine *2 molare* (2 M) Lösung: *c*(NaOH) = [NaOH] = 2 mol/L.

Massenkonzentration

Die Massenkonzentration wird in g/L oder kleineren Einheiten (mg/L, µg/mL, ng/L) angegeben. Den *Massenanteil* in einer Lösung berechnet man häufig in Gewichtsprozenten (*w/w*). Bei zwei Flüssigkeiten verwendet man auch den *Volumenanteil* (x mL der Flüssigkeit A in 100 mL Lösung), die Angabe erfolgt dimensionslos (x/100). Häufiger findet man Angaben in Volumenprozent, d. h., man gibt den Wert x bezogen auf 100 mL in Prozent (Vol.-%) an und ergänzt die Angabe durch den Hinweis *v/v*.

Beispiele.
1. Eine 15%ige (*w/w*) Salzsäurelösung bedeutet, dass 15 g HCl in 100 g der Lösung enthalten sind. Da die Dichte dieser Lösung nicht 1 g/mL ist, liegen nicht genau 100 mL der fertigen Lösung vor.
2. 100 mL einer wässrigen Alkohollösung, die 3 mL reinen *Alkohol* (= Ethanol, C_2H_5OH) enthält, hat einen Volumenanteil von 0,03 bzw. 3% (*v/v*). Man kann auch sagen, die Lösung enthält 3 Vol.-% Alkohol. Ist die gleiche Menge in 1000 mL Lösung enthalten, so ist der Gehalt 3‰ (Promille).

Mithilfe der Dichte von Ethanol (0,79 g/mL) lässt sich der *Volumenanteil* in den *Massenanteil* und mit der Molmasse für Ethanol (M_m = 46 g/mol) in die *Stoffmenge* umrechnen. Die Angabe des Volumenanteils zur Standardisierung einer Lösung hängt stark von den äußeren Bedingungen (Druck, Temperatur) ab, bei Flüssigkeiten treten außerdem beim Mischen Kontraktionseffekte auf, so dass z. B. 30 mL Alkohol und 70 mL Wasser weniger als 100 mL Alkohollösung ergeben.

Massen- oder Volumenanteile werden häufig auch in *Promille* (‰), *parts per million* (ppm) oder *parts per billion* (ppb) angegeben.

- 1 ‰ bedeutet 1 g in 10^3 g oder 1 mL in 10^3 mL.
- 1 ppm bedeutet 1 g in 10^6 g oder 1 mL in 10^6 mL.
- 1 ppb bedeutet 1 g in 10^9 g oder 1 mL in 10^9 mL.

Umrechnung Masse/Stoffmenge. Die Masse *m* eines bekannten Stoffes in g lässt sich wie folgt in seine Stoffmenge *n* in mol umrechnen:



$$\text{Stoffmenge } n \text{ (mol)} = \frac{\text{Masse } m \text{ (g)}}{\text{molare Masse } M_m \text{ (g/mol)}}$$

Die Anwendung dieser wichtigen Formel soll anhand einiger Beispiele verdeutlicht werden.

Beispiel 1: Wie viel Mol sind 15 g *HCl*?
Atommassen: M_m (H) = 1 g/mol, M_m (Cl) = 35,5 g/mol
Molare Masse von HCl: M_m (HCl) = 36,5 g/mol

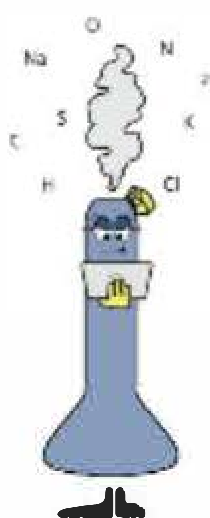
Berechnung: $n = \frac{m}{M_m}$; $n = \frac{15\ \text{g}}{36{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}41\ \text{mol}$

Ergebnis: 15 g HCl sind 0,41 mol HCL

Beispiel 2: Wie viel Gramm *NaCl* enthält 1 Liter einer 0,3 M NaCl-Lösung?
Molare Formelmasse von NaCl: M_m (NaCl) = 58,5 g/mol

Berechnung: $0{,}3\ \text{mol} = \frac{m}{58{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$; $m = 0{,}3\ \text{mol} \cdot 58{,}5\ \text{g/mol} = 17{,}55\ \text{g}$

Ergebnis: 1 Liter einer 0,3 M NaCl-Lösung enthält 17,55 g NaCl.



Beispiel 3: Wie viel Gramm *NaOH* enthalten 100 mL 0,25 M NaOH?
Molare Masse von NaOH: M_m (NaOH) = 40 g/mol
100 mL 0,25 M NaOH enthalten *n* = 0,025 mol NaOH

Berechnung: $m = 0{,}025\ \text{mol} \cdot 40\ \text{g/mol} = 1\ \text{g}$

Ergebnis: 100 mL 0,25 M NaOH enthalten 1 g NaOH.

Beispiel 4: Wie viel Mol sind 30 mL Alkohol (= *Ethanol*)?
Ethanol (C_2H_5OH): M_m (Ethanol) = 46 g/mol
Dichte Ethanol: 0,79 g/mL
30 mL · 0,79 g/mL = 23,7 g Ethanol

Berechnung: $n = \frac{23{,}7\ \text{g}}{46\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}52\ \text{mol}$

Ergebnis: 30 mL Ethanol sind 0,52 mol Ethanol.

6.4 Energetik chemischer Reaktionen

6.4.1 Allgemeines

Chemische Reaktionen sind Stoffumwandlungen. Dabei verändern sich nicht nur die Eigenschaften der Stoffe, sondern auch ihre Energieinhalte. Die Vorhersage, ob eine Stoffumwandlung in eine bestimmte Richtung ablaufen kann, ist nur möglich, wenn die Änderungen in der Energie der beteiligten Systeme Beachtung finden. Der Energieinhalt von Stoffen hängt von bestimmten physikalisch-chemischen Parametern wie Druck, Temperatur, Volumen etc. ab, unter denen eine Reaktion abläuft. Die Lehre von den Energieänderungen bei Stoffumwandlungen bezeichnet man als Thermodynamik. Gerade die Lebensprozesse mit ihren Reaktionskaskaden, in denen die den Stoffen innewohnende Energie maximal ausgenutzt wird, sind ohne das Einbeziehen der Energetik chemischer Reaktionen nicht zu verstehen.

Thermodynamik

Erster Hauptsatz

! Energie kann weder aus dem Nichts erzeugt werden, noch im Nichts verschwinden. Es sind lediglich Umwandlungen von einer Energieform in eine andere möglich (Erster Hauptsatz der Thermodynamik).

Energiemaße

Energie geht niemals verloren. Verläuft eine chemische Reaktion unter Abgabe von Energie, so wird diese entweder in einem Produkt „gespeichert" oder an die Umgebung abgegeben. Verbraucht eine Reaktion Energie, so muss diese der Umgebung entzogen werden. Unter Energie darf hier jedoch nicht nur die Reaktionswärme (Reaktionsenthalpie, ☞ Kap. 6.6.2) verstanden werden, es gibt auch andere Formen von Energie, z.B. potenzielle und kinetische Energie, Wärmeenergie, Lichtenergie, Kernenergie, elektrische oder chemische Energie. Für alle Energieformen hat man als Einheit das Joule (1000 J = 1 kJ) gewählt.

Lässt man einen 1 kg schweren Stein 10 cm fallen, wird beim Aufprall 1 J kinetische Energie freigesetzt. Ein Mensch erzeugt am Tag ca. 10 Millionen J Körperwärme (abhängig von Größe und Gewicht), das sind etwa 100 J pro Sekunde, was einer Leistung von 100 Watt entspricht. Mit anderen Worten: Wir können uns hinsichtlich unserer permanenten Energieabstrahlung mit einer 100 W Glühbirne vergleichen.

In anderen Zusammenhängen stößt man auf die Energieeinheit Kalorien (1000 cal = 1 kcal). Definitionsgemäß ist 1 cal der Energiebetrag, der benötigt wird, um 1 g Wasser von 14,5 °C auf 15,5 °C zu erwärmen. Joule und Kalorien lassen sich ohne Mühe ineinander umrechnen: 1 cal = 4,18 J. In der Ernährungslehre wird der Energiegehalt von Nahrungsmitteln und der Tagesbedarf an Energie häufig in kcal angegeben. 10 000 kJ entsprechen etwa 2400 kcal.

! Die Freisetzung von Energie wird durch ein *negatives*, die *Aufnahme* von Energie durch ein *positives* Vorzeichen markiert.

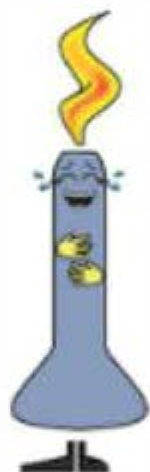
System
Umgebung
Zustandsgröße

Systeme. In der Thermodynamik betrachtet man einen Vorgang in einem begrenzten Bereich. Alles, was sich in diesem Bereich abspielt, bezeichnet man als System, alles was außerhalb ist, als Umgebung. Ein System ist z.B. ein Stoffgemisch in einem Reaktionsgefäß, Umgebung sind die Wände des Gefäßes und alles außen um diese herum. Der Zustand eines Systems lässt sich durch bestimmte Parameter, die sog. Zustandsgrößen, beschreiben. Dies sind z.B. Temperatur *(T)*, Druck *(p)*, Volumen *(V)* oder die Zusammensetzung der Stoffmischung. Man unterscheidet drei Arten von Systemen:

1. Offenes System: Es findet Energie- und Stoffaustausch mit der Umgebung statt. Diese Situation gilt für die meisten biologischen Systeme.
2. Geschlossenes System: Es findet Energieaustausch mit der Umgebung statt, aber kein Stoffaustausch. Die Situation gilt z. B. für einen Reaktionskolben, der außen erwärmt wird.
3. Abgeschlossenes System: Es findet weder Energie- noch Stoffaustausch mit der Umgebung statt. Diese Situation ist in der Praxis sehr selten.

Reaktionsenergie. Wenn eine chemische Reaktion freiwillig abläuft, wird Energie frei. In den meisten Fällen ist dies Wärme (Reaktionswärme), die unter Umständen direkt mit

dem Thermometer gemessen werden kann. Reaktionsenergie kann aber auch in *elektrische Energie* übergehen und als solche genutzt werden (☞ Kap. 9.8, elektromotorische Kraft). Elektrische Energie wiederum kann chemische Reaktionen antreiben (☞ Kap. 7.4, *Elektrolyse*) oder zum Aufladen eines Akkus dienen. Eine dritte Möglichkeit besteht in der Freisetzung von Licht bei einer chemischen Reaktion *(Chemilumineszenz)* oder der Verwendung von Licht zum Antreiben einer chemischen Reaktion. Beispiel für letzteres ist die Photosynthese, bei der mit Hilfe von Chlorophyll und Sonnenlicht aus Kohlendioxid und Wasser Kohlenhydrate aufgebaut werden (☞ Kap. 20.1).





Kann der Mensch leuchten?

Jeder Mensch kann durch seine geistige Tätigkeit oder sein Sozialverhalten „Licht" um sich verbreiten, seine Äußerungen sind „lichtvoll" oder man stellt ihn als „leuchtendes" Vorbild hin. Auch das „Licht der Erkenntnis" kann ihm zuteil werden oder er ist einfach ein „heller" Kopf. Was im Sprachgebrauch längst verankert ist, findet nun auch seine materielle Ergänzung. Mit Instrumenten, die eine ultraschwache Lichtemission messen können, wurde nachgewiesen, dass Lebewesen und auch Lebensmittel eine direkte Eigenstrahlung *(Biophotonen)* aussenden. Das ausgesandte Licht ist kohärent und es gibt messbare Unterschiede in der Lichtqualität, die von der Vitalität dessen, was gemessen wird, abhängen. Man kann dies z.B. für die Qualitätskontrolle von Lebensmitteln verwenden. Ursache und Bedeutung dieser Eigenstrahlung für einen lebenden Organismus sind weitgehend unbekannt. Man vermutet, dass die DNA dabei eine Rolle spielt. Die Eigenstrahlung könnte u.a. der interzellulären Kommunikation dienen und so z.B. die Gestaltbildung eines Lebewesens oder das Konstanthalten der Temperatur bei Warmblütern beeinflussen. Licht wird direkt über Augen und Haut aufgenommen und z.B. über Photorezeptoren weiter verarbeitet. Es gibt inzwischen Hinweise auf eine lichtregulierte Genexpression.

6.4.2 Reaktionswärme (= Reaktionsenthalpie)

Reaktionsenthalpie

Die bei einer chemischen Reaktion in einem offenen Gefäß, d. h. unter konstantem Druck (p = konstant) frei werdende oder aufgenommene Wärme nennt man **Reaktionsenthalpie** (Reaktionswärme) und gibt sie als ΔH (in kJ/mol) häufig zusammen mit der Reaktionsgleichung an. Reaktionen, in deren Verlauf Wärme abgegeben wird, bezeichnet man als exotherm. wird Wärme aufgenommen, liegt eine endotherme Reaktion vor. Die Enthalpie ist eine **Zustandsfunktion**, d. h., sie ist nur vom gegenwärtigen Zustand eines Systems abhängig, nicht aber davon, auf welchem Weg dieser Zustand erreicht wurde. Da man die Enthalpie selbst nicht messen kann, wohl aber eine Enthalpieänderung (ΔH), beschreibt die Reaktionsenthalpie immer die Differenz der Enthalpien von Produkten und Edukten. Die Werte sind bei *isothermer* (Temperatur bleibt konstant) und *isobarer* (Druck bleibt konstant) Reaktionsführung reproduzierbar und vergleichbar.

Zustandsfunktion

exotherm
endotherm



Bei **exothermen** Reaktionen ist ΔH negativ ($\Delta H < 0$, = Wärmeabgabe),
bei **endothermen** Reaktionen ist ΔH positiv ($\Delta H > 0$, = Wärmezufuhr).

Standardbedingungen

Die Enthalpie eines Stoffes ist temperatur- und druckabhängig. Führt man eine Reaktion unter **Standardbedingungen** durch, d. h. bei 25 °C (298 K), Normaldruck (1013 hPa = 1,013 bar) und ein Mol Stoffumsatz, so kennzeichnet man die Reaktionsenthalpie als ΔH^0 (sprich Delta H null) in kJ/mol. Für die schon bekannte Knallgasreaktion ergibt sich folgende Standardreaktionsenthalpie:



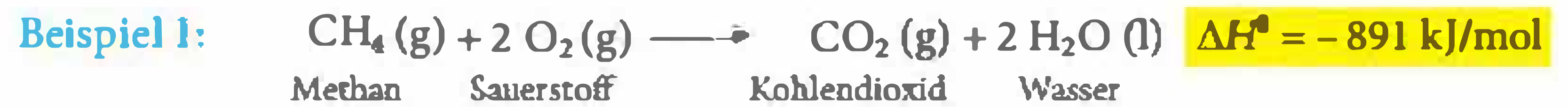
$$2\,H_2\,(g) + 1\,O_2\,(g) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l) \qquad \Delta H^0 = -286\ \text{kJ/mol}$$

Die Energieangabe bezieht sich auf die Verbrennung von einem Mol Wasserstoff, d. h., beim Zusammenfügen von zwei Mol Wasserstoff und einem Mol Sauerstoff entsprechend der Reaktionsgleichung werden insgesamt 572 kJ frei. Auch müssen die verschiedenen Ag-

gregatzustände in der Reaktionsgleichung vermerkt werden: g = gasförmig (von engl. gaseous), l = flüssig (von engl. liquid), s = fest (von engl. solid), denn Wasser könnte auch als Wasserdampf entstehen. Die Reaktionsenthalpie würde sich dann um die Verdampfungswärme des Wassers (ΔH = 40,7 kJ/mol) erniedrigen.

Der Energiegehalt einer organischen Verbindung kann häufig durch Verbrennung mit Sauerstoff bestimmt werden. In einem speziellen Reaktionsgefäß *(Kalorimeter)* misst man den Temperaturanstieg, der aus der bei der Verbrennung freigesetzten Wärme resultiert, und berechnet daraus die *Verbrennungsenthalpie*.

Verbrennungsenthalpie



Beispiel 1: CH_4 (g) + 2 O_2 (g) ⟶ CO_2 (g) + 2 H_2O (l) $\Delta H^0 = -891$ kJ/mol
Methan, Sauerstoff, Kohlendioxid, Wasser



Beispiel 2: $C_6H_{12}O_6$ (s) + 6 O_2 (g) ⟶ 6 CO_2 (g) + 6 H_2O (l) $\Delta H^0 = -2815$ kJ/mol
Glucose, Sauerstoff, Kohlendioxid, Wasser

Im ersten Beispiel werden pro Mol Methan 891 kJ freigesetzt, mehr als das Doppelte der Knallgasreaktion. Glucose als Nahrungsbestandteil wird im Stoffwechsel zu Kohlendioxid und Wasser „verbrannt". Die Reaktionsenthalpie dokumentiert, dass in der Glucose beträchtliche Energievorräte „versteckt" sind.

Die experimentell bestimmte *Verbrennungsenthalpie* gibt darüber Auskunft, welche Reaktionsenthalpie bei dem analogen Vorgang im Stoffwechsel maximal zur Verfügung steht. Die Verbrennung erfolgt im Stoffwechsel jedoch nicht direkt, sondern auf Umwegen über Zwischenprodukte. Die Gesamtenergiebilanz wird dadurch nicht beeinflusst, da sich die Gesamtreaktionsenthalpie einer über Zwischenstufen verlaufenden Reaktion additiv aus den Reaktionsenthalpien der Einzelschritte zusammensetzt (Satz von Heß). Die ΔH^0-Werte dürfen bei aufeinanderfolgenden Reaktionen addiert bzw. voneinander subtrahiert werden. So lassen sich auch Reaktionsenthalpien ermitteln, die nicht direkt gemessen werden können. Dies ist häufig die einzige Möglichkeit, die Energiebilanz komplexer Reaktionsfolgen, die im Stoffwechsel eine Rolle spielen, aufzustellen.

Satz von Heß

6

! Die Enthalpieänderung ΔH eines Gesamtprozesses ist die Summe der Enthalpieänderungen der Einzelschritte (Satz von Heß).

Die Wärmeregulation – das A und O für Wohlbefinden und Gesundheit

Schon vom ersten Augenblick seines Werdens ist der Mensch von einer funktionierenden Wärmeregulation abhängig. Anfangs muss ihm das noch weitgehend abgenommen werden. Im Bauch der Mutter wird er vom gleichmäßig temperierten Fruchtwasser eingehüllt, nach der Geburt sofort in gewärmte Tücher eingewickelt. Im weiteren Heranwachsen erst entwickelt das Kind allmählich die Fähigkeit, seinen Wärmehaushalt selbst zu regulieren. Wärmeproduzierende biochemische Reaktionen finden in Ruhe zu 70% im Stoffwechsel des Körperkerns statt, der Rest in den Muskeln der Peripherie. Bei körperlicher Anstrengung kehrt sich das Verhältnis um. Bei niedrigen Außentemperaturen wird reflektorisch außerdem durch das „Kältezittern" für Wärme gesorgt. Unabhängig von körperlicher Bewegung können auch seelische Erlebnisse über den Sympathikus die Wärmebildung im Stoffwechsel innerer Organe und in der Muskulatur veranlassen.

Strukturen im Hypothalamus werden von den Thermorezeptoren über die IST-Temperatur im Körper informiert und versuchen dann über die Hypophyse, das hypothalamische Kreislaufzentrum, Herz, Nebennierenmark und quergestreifte Muskulatur den SOLL-Wert (Normwert rektal bis 37,4 °C) einzustellen und für eine konstante Kerntemperatur zu sorgen. Auch in der Wärmeregulation gibt es einen Tagesrhythmus: In den frühen Morgenstunden ist die Körpertemperatur am niedrigsten, steigt nach dem Aufwachen langsam an, man fühlt sich frisch und wach, und erreicht abends ihren höchsten Wert. Bei Frauen wird der *monatliche Verlauf* der Kerntemperatur dazu genutzt, die Zeit des Eisprungs zu erkennen.

Dringt ein Krankheitserreger in den menschlichen Organismus ein, so gehört eine Erhöhung der Kerntemperatur (Fieber) zur Abwehrreaktion. Dabei werden in der Regel 41,4 °C nicht überschritten. Die erhöhte Temperatur, Ausdruck der Eigenaktivität, trägt wesentlich zur Zerstörung der Erreger und somit zur Überwindung der Krankheit bei.

Die Erfahrung lehrt, dass manche Therapien besser anschlagen, wenn der Arzt für einen ausgeglichenen Wärmehaushalt Sorge trägt. Der zirkadiane Rhythmus der Wärmeregulation wird bei manchen Erkrankungen aufgehoben, die Fähigkeit zur Temperaturerhöhung schwindet. Dieses Erscheinungsbild findet man z.B. bei Krebskranken. Therapeutisch wird durch eine artefizielle Hyperthermie versucht, dieses Defizit wieder auszugleichen.

6.4.3 Reaktionsentropie

Entropie

Die Reaktionsenthalpie allein reicht nicht aus, um die Energiebilanz einer chemischen Reaktion aufzustellen. Es fehlt noch ein Faktor, der die innere Organisation eines Systems berücksichtigt. Diese wird durch eine weitere Zustandsfunktion, die *Entropie*, beschrieben. Die **Entropie** S ist ein Maß für die Unordnung eines Systems, sie wächst, wenn die Ordnung abnimmt. Es ist wie im täglichen Leben: Die Ordnung in der Küche einer Wohngemeinschaft löst sich ganz schnell auf (Entropiezunahme) und wird sich von selbst niemals wieder herstellen. Es muss also jemand kommen und mit erheblichem Arbeitseinsatz (Energieaufwand) für Ordnung sorgen.

Sobald Materie und Energie sich spontan (freiwillig) zerstreuen, nimmt die Entropie zu (Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik).

Die Entropie als Ordnungsfaktor hat auf chemische Reaktionen und physikalische Prozesse einen erheblichen Einfluss. Angegeben wird auch hier die Änderung der Entropie (ΔS), wenn man von einem Zustand eines Systems in einen anderen wechselt.

Die Entropie wächst mit zunehmender Unordnung.
- $\Delta S > 0$ Unordnung nimmt zu, Ordnung nimmt ab,
- $\Delta S < 0$ Unordnung nimmt ab, Ordnung nimmt zu.

Beispiele für Entropieeinflüsse. Betrachtet man die verschiedenen Aggregatzustände, so hat ein Festkörper eine geringere Entropie als eine Flüssigkeit und diese eine geringere als ein Gas (☞ Kap. 4.1). Füllt man ein Gas unter Druck in eine Gasflasche, so nimmt die Entropie beim Füllen der Druckflasche ab. Eine gefüllte Pressluftflasche entspricht einem Zustand höherer Ordnung, ist also gewissermaßen ein „Entropieloch". Öffnet man die Flasche, so wird die komprimierte Luft so schnell wie möglich entweichen, denn das System strebt nach einem Ausgleich mit der Umgebung, d. h. nach einem Zuwachs an Entropie und damit nach größerer Unordnung. Dies ist z.B. auch die treibende Kraft bei der Diffusion von Teilchen aus einer konzentrierten Lösung in eine weniger konzentrierte bis zum Konzentrationsausgleich (☞ Kap. 5.5.2). Dieser Vorgang wird sich freiwillig niemals umkehren, die Entropiezunahme steuert hier die Richtung eines spontanen Prozesses.

Reaktionsentropie

Entropieänderungen. Die Entropie eines Systems ist ebenfalls eine *Zustandsfunktion* und hat unter definierten Bedingungen einen konstanten Wert. Bei einer chemischen Reaktion verändern die Ausgangsstoffe u. a. auch ihren Ordnungszustand. Im Verlauf der Reaktion tritt fast immer eine *Entropieänderung* (ΔS) auf, die man auch als Reaktionsentropie bezeichnet. Begünstigt ist die Entropiezunahme ($\Delta S > 0$). Man kann also vorhersagen, dass die Reaktionsentropie (ΔS in $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) in die Energiebilanz einer Reaktion Eingang finden muss, um die eine Reaktion fördernden oder bremsenden Zustandsänderungen richtig zu beschreiben. ΔS^0 ist die Reaktionsentropie unter Standardbedingungen (☞ Kap. 6.4.2). Sie ist unabhängig von der Reaktionsenthalpie ΔH^0 einer Reaktion.

6.4.4 Gibbs-Energie – Triebkraft chemischer Reaktionen

Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Der Ablauf einer Reaktion wird durch zwei thermodynamische Größen bestimmt: die Enthalpie H und die Entropie S. Jedes System strebt einen Zustand möglichst geringer Energie (Abnahme der Enthalpie, $\Delta H < 0$) und möglichst großer Unordnung (Zunahme der Entropie, $\Delta S > 0$) an, d. h., in dieser Konstellation läuft eine Reaktion freiwillig ab. Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung erfasst den Zusammenhang beider Größen und definiert eine dritte Zustandsfunktion G, die als **Gibbs-Energie** bezeichnet wird ($G = H - T \cdot S$). Die Änderung von Gibbs-Energie (ΔG) bei konstantem Druck und konstanter Temperatur führt dann zur unten stehenden Gleichung, wie sie bei der Aufstellung der Energiebilanz von chemischen und biochemischen Reaktionen verwendet wird. ΔG ist ein Maß für die Triebkraft einer Reaktion und zeigt durch das Vorzeichen an, ob diese spontan (freiwillig) abläuft ($\Delta G < 0$ oder nicht ($\Delta G > 0$). Andere Lehrbüchern verwenden für ΔG die Bezeichnung *freie Reaktionsenthalpie*, *Gibbs freie Reaktionsenthalpie* oder *Gibbs freie Energie*. Wir haben uns in diesem Lehrbuch für den kürzesten Begriff entschieden.

Gibbs-Helmholtz-Gleichung: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

ΔG = Gibbs-Energie (kJ/mol)
ΔH = Reaktionsenthalpie (kJ/mol)
T = Temperatur (K)
ΔS = Reaktionsentropie ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

! ΔG ist ein **Maß** für die Triebkraft einer chemischen Reaktion. Für eine in einem geschlossenen System bei konstanter Temperatur (isotherm) und konstantem Druck (isobar) geführte Reaktion gilt:

exergon
endergon

- bei $\Delta G < 0$ läuft die Reaktion freiwillig ab (sie ist exergon),
- bei $\Delta G = 0$ ist die Reaktion im Gleichgewicht,
- bei $\Delta G > 0$ läuft die Reaktion *nicht* freiwillig ab (sie ist endergon).

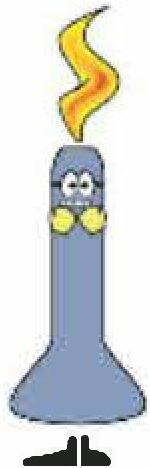
Anschaulich gibt ΔG die maximale Arbeit an, die von einer chemischen Reaktion geleistet werden kann bzw. die aufzuwenden ist, damit die Reaktion eintritt. Voraussetzung für die Gültigkeit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ist eine reversible, isotherm (konstante Temperatur) und isobar (konstanter Druck) geführte Reaktion in einem geschlossenen System, d. h., die umgebenden Wände sind für die Edukte und Produkte undurchlässig, für Energie jedoch durchlässig.

Zum Ablauf von Reaktionen. Aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ergibt sich, dass eine negative Reaktionsenthalpie (ΔH –) und eine positive Reaktionsentropie (ΔS +) die Triebkraft erhöhen. Reaktionen, die diese thermodynamischen Merkmale aufweisen, laufen stets spontan (= freiwillig) ab. Bei umgekehrten Vorzeichen (ΔH +, ΔS –) läuft eine Reaktion niemals freiwillig ab. Haben ΔH und ΔS gleiche Vorzeichen (+ oder –), bestimmt die Reaktionstemperatur den Ablauf. Mit zunehmender Temperatur gewinnt das Entropieglied an Bedeutung. Eine Reaktion, die bei tiefer Temperatur endergon ist, kann bei hohen Temperaturen exergon werden. Auch der umgekehrte Fall ist möglich, mit abnehmender Temperatur wird das Entropieglied kleiner und ΔH bestimmt mit seinem Vorzeichen, ob die Reaktion ablaufen kann oder nicht. Ein Beispiel dafür, dass eine Reaktion Wärme verbraucht ($\Delta H > 0$), aber dennoch freiwillig abläuft, weil eine starke Abnahme der Ordnung eintritt, ist das Lösen von Salzen in Wasser (☞ Kap. 7.1). Es gibt noch einen ganz anderen Fall: Eine Reaktion ist exergon, verläuft jedoch derartig langsam, dass praktisch kein Umsatz zu beobachten ist. Solche Reaktionen unterliegen nicht der *thermodynamischen Kontrolle*, sondern werden in ihrem Ablauf von der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Man spricht hier von einer *kinetischen Kontrolle* (☞ Kap. 6.5.1 und 12.2.3).

Gibbs-Energie unter Standardbedingungen. Während sich ΔG auf beliebige Konzentrationen von Edukten und Produkten bezieht, ist ΔG^0 als die Änderung von Gibbs-Energie unter Standardbedingungen (298 K, 1013 hPa, molarer Umsatz; ☞ Kap. 6.5.4) definiert. In

der Biochemie gibt es darüber hinaus noch ein $\Delta G^{0\prime}$, das bei pH-abhängigen Reaktionen eine Rolle spielt. Hier gilt der den physiologischen Verhältnissen entsprechende pH = 7,0 als Standard und nicht der für eine molare Säurekonzentration geltende pH = 0.

! ΔG^0 ist eine für jede Reaktion charakteristische Konstante, sie ergibt sich bei 100% Umsatz unter Standardbedingungen. ΔG^0-Werte machen Reaktionen vergleichbar.



Beispiel Knallgasreaktion:



$2\,H_2\,(g) + 1\,O_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O\,(l)$ $\quad \Delta H^0 = -286$ kJ/mol, $\Delta G^0 = -237$ kJ/mol

Die Knallgasreaktion ist – wie wir schon wissen – *exotherm* und läuft freiwillig ab, d. h., sie ist auch *exergon*. Aus den thermodynamischen Daten kann man ferner berechnen, dass die Reaktionsentropie bei dieser Reaktion negativ ist, der Ordnungszustand des Systems also im Verlauf zunimmt.

Einsetzen der Werte in die Gibbs-Helmholtz-Gleichung ergibt:

-237 kJ/mol $= -286$ kJ/mol $- T \cdot \Delta S^0$; $\quad -T \cdot \Delta S^0 = 286 - 237 = +49$ kJ/mol

Der Entropieterm $T \cdot \Delta S^0$ wird positiv (+ 49 kJ/ mol), was nur geht, wenn $\Delta S^0 < 0$. Obwohl die Zunahme der Ordnung bei der Bildung des Wassers dem Ablauf der Reaktion entgegenwirkt, ist die Knallgasreaktion exergon, da hier die Reaktionsenthalpie den Ausschlag gibt. Die Knallgasreaktion spielt im Energiestoffwechsel der Zelle eine wichtige Rolle (☞ Kap. 9.13). Die Energie dieser Reaktion wird dort jedoch nicht schlagartig frei, sondern in kleinen Teilbeträgen. Auch an einem Wasserfall baut man keine Mühle, während ein Fluss mit der gleichen Höhendifferenz viele Mühlräder antreibt.

6.5 Chemisches Gleichgewicht

6.5.1 Allgemeines

homogenes Gleichgewicht

Viele chemische Reaktionen, die in homogener Lösung ablaufen, kommen äußerlich zum Stillstand, obwohl die Ausgangsstoffe (= Edukte) noch nicht verbraucht sind. Das System befindet sich in einem *Gleichgewicht*, das als homogenes Gleichgewicht bezeichnet wird. Anders als bei den heterogenen Gleichgewichten erfahren die an einem homogenen Gleichgewicht beteiligten Stoffe eine chemische Umwandlung. Im folgenden Beispiel werden die homogenen Gleichgewichte genauer betrachtet.

Eine Reaktion $A + B \rightleftharpoons C + D$ befindet sich im Gleichgewicht, wenn sich die Konzentrationen von A, B, C und D nicht mehr ändern. Trotzdem ist die Reaktion nicht zum Stillstand gekommen. In dem Maße, wie die Edukte A und B zu den Produkten C und D reagieren (Hinreaktion), zerfallen die Produkte C und D auch wieder in die Edukte A und B (Rückreaktion). Man kennzeichnet eine derartige Reaktion durch den Doppelpfeil in der Reaktionsgleichung. Anders ausgedrückt, die Reaktion von A + B zu C + D ist umkehrbar (= reversibel).

reversible Reaktion

Solange lediglich die Edukte A und B vorliegen, kann nur die Hinreaktion ablaufen. Mit zunehmendem Anteil der Produkte C und D gewinnt die Rückreaktion an Bedeutung. Ist der Gleichgewichtszustand erreicht, laufen Hin- und Rückreaktion *gleich schnell* ab, d.h., derselbe Anteil C und D, der entsteht, zerfällt auch wieder. Die Konzentrationen aller beteiligten Substanzen sind im Gleichgewicht also konstant. Man spricht von einem *dynamischen Gleichgewicht*.

Es gibt chemische Reaktionen, bei denen das Gleichgewicht weit auf der Seite der Produkte (Fall a) oder weit auf der Seite der Edukte (Fall b) liegt. Dies kann durch eine unterschiedliche Länge der Doppelpfeile gekennzeichnet werden.





(a) A + B ⇌ C + D (b) A + B ⇌ C + D

Wo das Gleichgewicht bei einer bestimmten Reaktion genau liegt, muss in jedem Einzelfall *experimentell* bestimmt werden. Warum es zwischen den Reaktionen Unterschiede gibt, lässt sich erst verstehen, wenn man die zu einer Reaktion gehörenden *Energiegrößen* in die Betrachtung einbezieht.

Können aus denselben Ausgangsstoffen verschiedene Produkte entstehen, dann stellt sich im Gleichgewicht ein bestimmtes Produktverhältnis ein. Man bezeichnet die Reaktion als thermodynamisch kontrolliert, wenn bei einer reversiblen Reaktion die stabileren, energieärmeren Produkte bevorzugt entstehen. Im Gegensatz dazu gibt es Reaktionen, bei denen sich unter mehreren möglichen Produkten bevorzugt solche bilden, die weniger stabil, d. h. energiereicher, sind als andere. Dies ist von der Thermodynamik her nicht zu verstehen, findet aber seine Erklärung, wenn die weniger stabilen Produkte schneller entstehen als die anderen. Reaktionen, die in ihrem Produktverhältnis unterschiedliche Geschwindigkeiten bei der Stoffumwandlung widerspiegeln, bezeichnet man als kinetisch kontrolliert (☞ Kap. 12.2.3).

thermodynamische Kontrolle

kinetische Kontrolle

6.5.2 Massenwirkungsgesetz

Gleichgewichtskonstante

Im Gleichgewichtszustand der Reaktion A + B ⇌ C + D sind die Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Stoffe konstant, da Hin- und Rückreaktion gleich schnell ablaufen. Das Verhältnis der Konzentrationen der Stoffe führt zu einer für die betrachtete Reaktion spezifischen Konstante, der Gleichgewichtskonstanten K, deren Wert von der Temperatur abhängt. Der mathematische Ausdruck hierfür lautet:

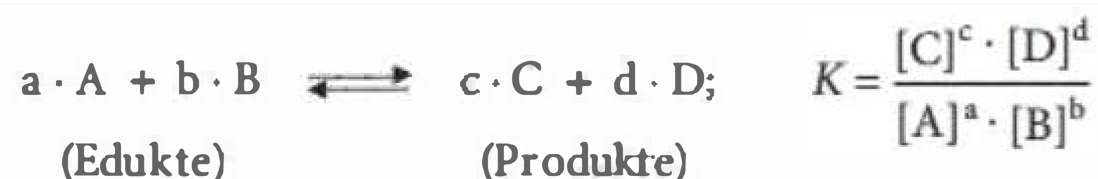
Massenwirkungsgesetz

! Massenwirkungsgesetz (MWG): $K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$; oder $K = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)}$

C und D sind die Produkte, A und B die Edukte. Das Produkt der Konzentrationen der Produkte dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Edukte ist konstant. Die eckigen Klammern dokumentieren eine Konzentration (z. B. [A] in mol/L). Dasselbe besagt auch die Angabe c(A). K selbst ist dimensionslos.

Das MWG gibt Auskunft über die Lage eines Gleichgewichtes: Ein Zahlenwert $K > 1$ zeigt an, dass die Reaktion auf der Seite der Produkte liegt, die Hinreaktion also überwiegt. Bei einem Zahlenwert $K < 1$ überwiegen die Edukte im Gleichgewicht, die Rückreaktion ist bevorzugt.

Da die Konzentrationen im Zähler und Nenner multipliziert werden, führen stöchiometrische Zahlen in der Reaktionsgleichung dazu, dass diese als Exponenten im MWG erscheinen.



a · A + b · B ⇌ c · C + d · D; $K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

(Edukte) (Produkte)

Für eine Reaktion, die in mehreren Teilreaktionen (oder Reaktionsschritten) verläuft, lässt sich für jede Teilreaktion ein MWG mit eigener Gleichgewichtskonstanten K_1 formulieren. Für die Gesamtreaktion ist die Gleichgewichtskonstante K_{gesamt} gleich dem Produkt der Gleichgewichtskonstanten für die Einzelreaktionen. $K_{gesamt} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$ usw. (☞ Kap. 6.6, Beispiel: ☞ Kap. 8.10.6).

6.5.3 Prinzip des kleinsten Zwanges

Prinzip des kleinsten Zwanges

Die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichtes von äußeren Bedingungen wie Temperatur, Druck oder der Zusammensetzung des Systems wird qualitativ durch das Prinzip des

kleinsten Zwanges *(Prinzip von Le Châtelier)* beschrieben. Wenn ein im Gleichgewicht befindliches System gestört wird, weicht es der Störung (dem Zwang) aus, indem es versucht, ein neues Gleichgewicht herzustellen.

Konzentrationsänderungen. Es bleibt nicht ohne Auswirkung auf die anderen Reaktionspartner, wenn man bei einem im Gleichgewicht befindlichen System die Konzentration einer der Substanzen verändert. Erhöht man im System $A + B \rightleftharpoons C + D$ z.B. die Konzentration von Edukt A, so wird der Nenner im MWG größer. Das Gleichgewicht passt sich nun so an, dass mehr Produkt gebildet wird. Als Folge erniedrigt sich die Konzentration beider Edukte so lange, bis der Quotient wieder K entspricht. Umgekehrt führt eine Konzentrationserniedrigung z.B. von Produkt D zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung auf Produkt C, d.h., dass dieser Stoff vermehrt gebildet wird zu Lasten der Edukte A und B. Dieser Effekt kann dazu genutzt werden, die Edukte vollständig in die Produkte zu überführen. Das kontinuierliche Entfernen eines der Produkte aus dem Gleichgewicht kann wie folgt realisiert werden: Produkt D entweicht als Gas aus dem System, es fällt als unlöslicher Feststoff aus oder es wird in einer Folgereaktion verbraucht.

> **!** Eine Reaktion im Gleichgewicht passt sich Störungen an, um diese auszugleichen.

Druckänderungen. Reaktionen von Gasen werden stark durch Druckänderungen beeinflusst, bei Flüssigkeiten oder Feststoffen sind die Effekte vernachlässigbar. Ist bei einer Gasreaktion das Volumen der Produkte kleiner als das der Edukte, wie z.B. bei der Ammoniaksynthese: $3\,H_2\,(g) + N_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3\,(g)$, so wird durch eine Druckerhöhung das Gleichgewicht zugunsten des Produktes verschoben, der Wert der Gleichgewichtskonstanten K bleibt hierhei unverändert.

Temperaturänderungen. Auch die Temperatur hat einen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichtes. Wird bei einer Reaktion Wärme frei, so wird durch Temperaturerhöhung (Zufuhr von Wärme) das Gleichgewicht zugunsten der Edukte verschoben. Temperaturerhöhung begünstigt also den endothermen Prozess, Temperaturerniedrigung begünstigt den exothermen, d.h. in diesem Fall die Produktbildung. Außerdem ist der Wert der Gleichgewichtskonstanten K selbst temperaturabhängig.

Katalysator. Ein Katalysator spielt bei Gleichgewichtsreaktionen eine völlig andere Rolle (☞ Kap. 12.3). Er beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichtes, hat aber keinen Einfluss auf seine Lage, da Hin- und Rückreaktion gleichermaßen begünstigt werden.

6.5.4 Gibbs-Energie und chemisches Gleichgewicht

ΔG ist ein Maß für die Triebkraft einer Reaktion, die Zahlenwerte können positiv oder negativ sein (☞ Kap. 6.4.4). Betrachten wir ΔG für die Gleichgewichtsreaktion



$$a \cdot A + b \cdot B \rightleftharpoons c \cdot C + d \cdot D$$

Wenn wir von reinen Edukten A und B ausgehen ($a \cdot A + b \cdot B \longrightarrow c \cdot C + d \cdot D$, *Hinreaktion*), läuft die Reaktion freiwillig ab ($\Delta G_{Hin} < 0$), bis das Gleichgewicht erreicht ist. Nehmen wir die reinen Produkte C und D, so werden sich diese bis zum Erreichen des Gleichgewichtes in die Edukte A und B zurückverwandeln ($a \cdot A + b \cdot B \longleftarrow c \cdot C + d \cdot D$, *Rückreaktion*), d.h., dass am Anfang auch für die Rückreaktion $\Delta G_{Rück} < 0$ gilt. Bis zum Erreichen des Gleichgewichts nimmt das ΔG der Reaktion von beiden Seiten kommend fortlaufend ab und erreicht im Gleichgewicht ein Minimum, es gilt $\Delta G = 0$ (Abb. 6/1); es besteht keine Triebkraft mehr, das System zu verändern: $a \cdot A + b \cdot B \rightleftharpoons c \cdot C + d \cdot D$ ($\Delta G = 0$).

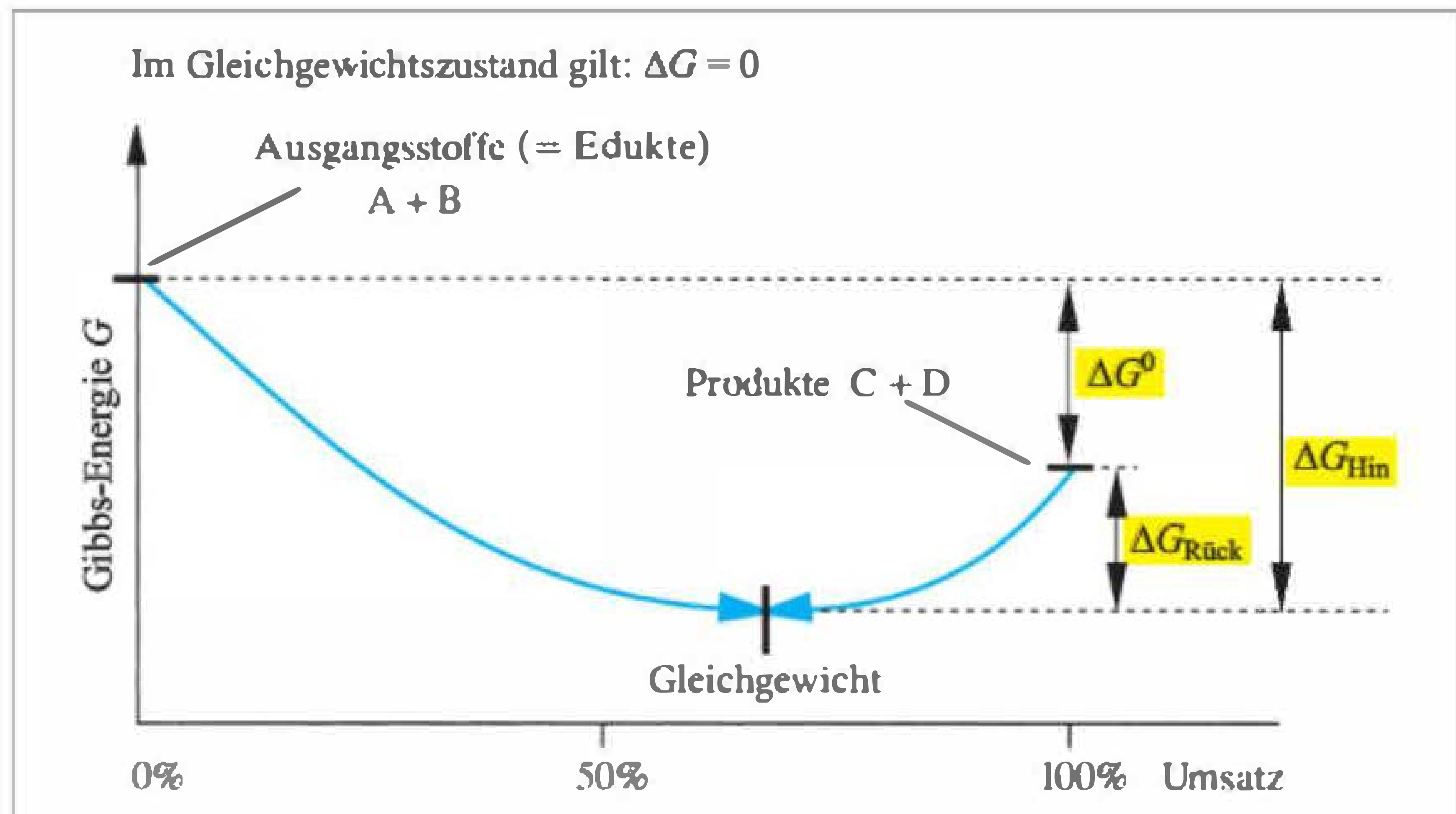


Abb. 6/1 Energiediagramm einer Gleichgewichtsreaktion, die unter Standardbedingungen exergon verläuft. Aufgetragen wird G gegen den Stoffumsatz. Es wird deutlich, dass die Ausgangsstoffe A + B nicht vollständig zu den Produkten C + D reagieren können. Die Reaktion erreicht am Energieminimum das Gleichgewicht ($\Delta G = 0$). ΔG^0 = Gibbs-Standardreaktionsenergie; ΔG_{Hin}, $\Delta G_{Rück}$ = Gibbs-Reaktionsenergien für die Reaktion, ausgehend von reinen Edukten A und B bzw. reinen Produkten C und D.

Gibbs-Energie unter Standardbedingungen. Es wird deutlich, dass die Ausgangsstoffe A + B nicht vollständig zu den Produkten C + D reagieren können. Die Reaktion erreicht das Gleichgewicht am *Energieminimum*. Hier ist $\Delta G = 0$, makroskopisch beobachtet man keine Veränderungen mehr. Nicht verwechseln darf man die hier aufgetragenen ΔG-Werte, die bis zur Einstellung eines Gleichgewichts tatsächlich auftreten, mit den ΔG^0-Werten einer Reaktion. ΔG^0 ist eine für jede Reaktion charakteristische Konstante und beschreibt die Energie, die frei wird oder aufzuwenden ist, wenn die Edukte unter Standardbedingungen vollständig in die Produkte im Standardzustand übergehen (100% Umsatz). ΔG dagegen ist eine Variable, die sich im Verlauf der Reaktion bis zum Erreichen des Gleichgewichts ändert und von den tatsächlichen Konzentrationsverhältnissen der an der Reaktion beteiligten Stoffe in der Reaktionslösung abhängt. Sie ist sozusagen die tatsächlich vorliegende Triebkraft der Reaktion bei bestimmten Konzentrationen der Reaktionspartner. Zwischen beiden Größen gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta G = \Delta G^0 + \mathrm{R} \cdot T \cdot \ln \frac{[\mathrm{C}] \cdot [\mathrm{D}]}{[\mathrm{A}] \cdot [\mathrm{B}]} = \Delta G^0 + \mathrm{R} \cdot T \cdot \ln \mathrm{Q}$$

ΔG und ΔG^0 in kJ/mol
R = allgemeine Gaskonstante ($8{,}31\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$)
T = Temperatur (K)
Q = Reaktionsquotient (vor Erreichen des Gleichgewichts)

Im Gleichgewichtszustand ($\Delta G = 0$) entsprechen die dann vorliegenden Konzentrationen der Reaktionspartner denen im Gleichgewicht, so dass der Quotient der Gleichgewichtskonstanten K des MWG entspricht ($Q = K$). Es gilt demnach: $0 = \Delta G^0 + \mathrm{R} \cdot T \cdot \ln K$.

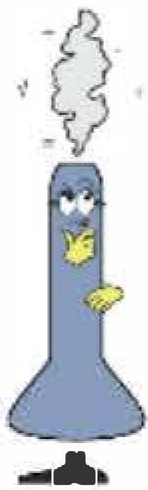

Im Gleichgewichtszustand einer Reaktion gilt $\Delta G = 0$. Daraus folgt: $\Delta G^0 = -\mathrm{R} \cdot T \cdot \ln K$.

Hier handelt es sich um die thermodynamische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes, weil die Gibbs-Energie zur Thermodynamik gehört. ΔG^0 ist eine reaktionsspezifische Konstante, sie gilt bei 100% Umsatz unter Standardbedingungen.

Wenn Edukte und Produkte unter Standardbedingungen in gleicher Konzentration (1 M) vorliegen, dann ist $K = 1$ und $\Delta G^0 = 0$. Bei $\Delta G^0 < 0$ liegt das Gleichgewicht mehr auf der Seite der Produkte. Bei $\Delta G^0 > 0$ überwiegen die Edukte im Gleichgewicht (Tab. 6/1 und Abb. 6/2).

Tab. 6/1 Beziehungen zwischen ΔG^0 und K (bei 25 °C).

K	10^2	10^1	1	10^{-1}	10^{-2}
ΔG^0 (kJ/mol)	–11,4	–5,7	0	5,7	11,4



Es gibt nun zwei Möglichkeiten, um ΔG^0 oder K einer Gleichgewichtsreaktion zu bestimmen:
1. Die gemessenen Konzentrationen der Reaktionspartner führen zu K und mit o. g. Gleichung zu ΔG^0.
2. ΔG^0 aus den gemessenen oder in Tabellen verfügbaren thermodynamischen Daten mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung bestimmen und das K berechnen.

Der zweite Weg ist dann einfacher, wenn die thermodynamischen Standardgrößen der beteiligten Reaktionspartner auf anderem Weg bestimmt worden sind. Da die thermodynamische Größen additiv sind, kann man auf Umwegen zu ΔG^0 kommen, ohne ein Messung gemacht zu haben.

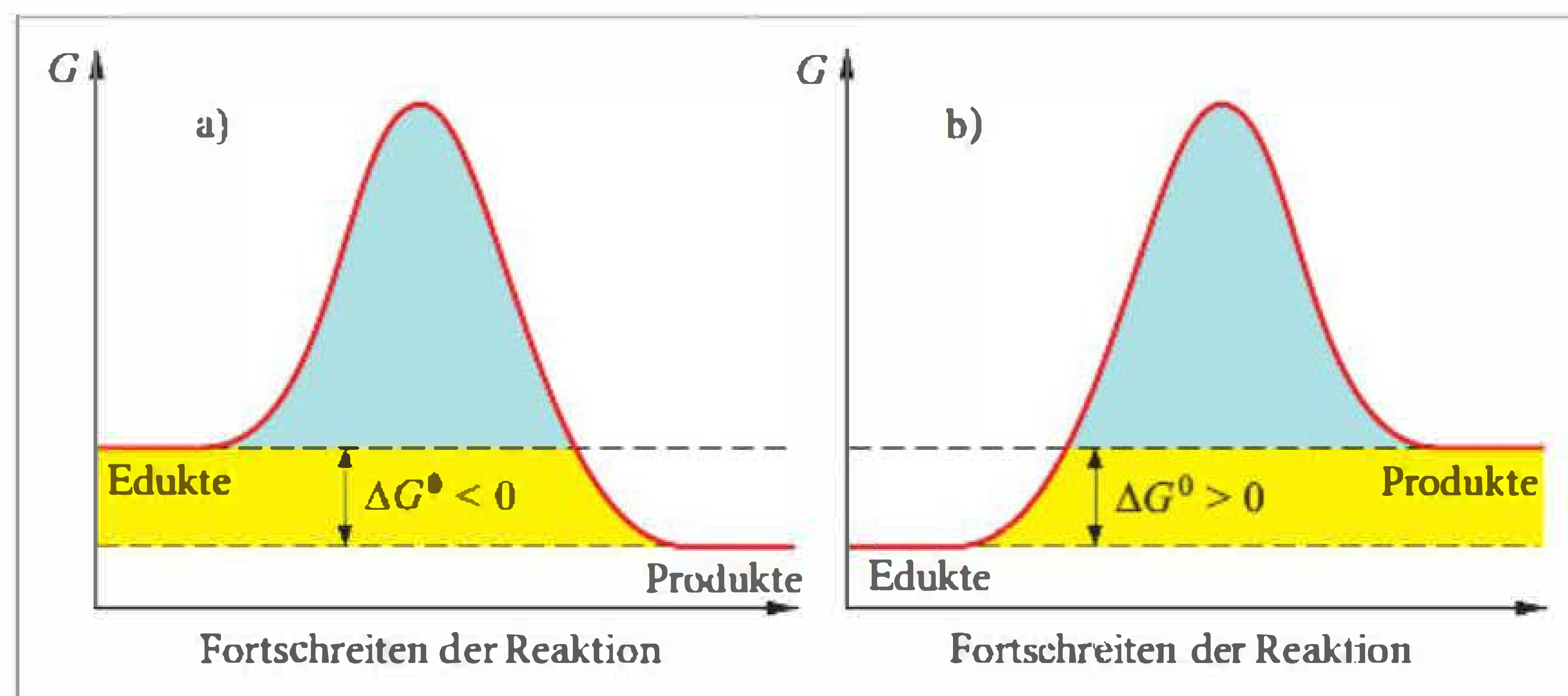


Abb. 6/2 Energiediagramme. a) Exergone Reaktion: $\Delta G^0 < 0$, $K > 1$; b) endergone Reaktion: $\Delta G^0 > 0$, $K < 1$. (ΔG^0 = Gibbs-Reaktionsenergie unter Standardbedingungen in kJ/mol, K = Gleichgewichtskonstante).

6.6 Gekoppelte Reaktionen

Es gibt viele Beispiele für Reaktionen, bei denen ein Stoff A zu einem Stoff B umgesetzt wird und dieser sofort zu einem dritten Stoff C weiterreagiert.


Teilreaktion 1: $A \rightleftharpoons B$


Teilreaktion 2: $B \rightleftharpoons C$


Gesamtreaktion: $A \rightleftharpoons C$

gekoppelte Reaktion

Die Teilreaktionen sind miteinander gekoppelt. Sofern Gleichgewichtsreaktionen vorliegen, kann man auf jede Teilreaktion das MWG anwenden. Löst man beide Ausdrücke nach [B] auf und setzt diese gleich, erhält man K_{ges}.

$$K_1 = \frac{[B]}{[A]};\ [B] = K_1 \cdot [A] \qquad K_2 = \frac{[C]}{[B]};\ [B] = \frac{[C]}{K_2} \qquad K_{ges} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[C]}{[A]}$$

K_{ges} ist das Produkt der Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen. Man kann die miteinander gekoppelten Teilreaktionen zur Gesamtreaktion zusammenziehen. Der Stoff B taucht dann in der Gleichung des MWG nicht mehr auf.

Die Kopplung von Systemen wird bedeutsam, wenn Teilreaktion 1 z.B. einen kleinen K_1-Wert hat, also wenig B bereitstellt. Hat nun Teilreaktion 2 einen großen K_2-Wert, so wird der Stoff B unter Bildung von C weitgehend aus dem Gleichgewicht entfernt. Entsprechend dem Prinzip des kleinsten Zwanges verschiebt sich das Gleichgewicht von Teilreaktion 1, B wird laufend nachgeliefert. Obwohl der K_1-Wert klein ist, läuft die Gesamtreaktion trotzdem von A nach C.

Ergänzen wir in dem Beispiel einer gekoppelten Reaktion jetzt die Gibbs-Standardenergien, dann ergibt sich folgendes Bild:

Teilreaktion 1:	$A \rightleftharpoons B$	$\Delta G_1^0 = +10$ kJ/mol
Teilreaktion 2:	$B \rightleftharpoons C$	$\Delta G_2^0 = -55$ kJ/mol
Gesamtreaktion:	$A \rightleftharpoons C$	$\Delta G_{ges}^0 = -45$ kJ/mol

Die Triebkraft der Gesamtreaktion $A \rightleftharpoons C$ ergibt sich aus der Summe der ΔG^0-Werte der Teilreaktionen, da G eine Zustandsgröße ist (erweiterter Satz von Hess). Für den Ablauf der Reaktion bleibt entscheidend, dass die Summe der ΔG^0-Werte der Teilreaktionen negativ ist ($\Delta G_{ges}^0 < 0$). Letztlich wird die Energie von der Teilreaktion 2 auf die Teilreaktion 1 „übertragen", d.h., die exergone Teilreaktion 2 zieht die moderat endergone Teilreaktion 1 mit. Diese Art der Reaktionskopplung ist einer der Tricks der Natur, um im Stoffwechsel der lebenden Zelle nicht an endergonen Reaktionsschritten zu scheitern (☞ Kap. 17.4).

! Durch Kopplung der endergonen Teilreaktion 1 mit der stark exergonen Teilreaktion 2 wird auch die Gesamtreaktion exergon.

6

6.7 Fließgleichgewichte

Das MWG für eine Gleichgewichtsreaktion und der mit ihm verbundene ΔG^0-Wert gelten nur für geschlossene Systeme (☞ Kap. 6.4.1) und bei eingestelltem Gleichgewicht. Charakteristisch für ein geschlossenes System ist, dass zwar ein Energie-, aber kein Stoffaustausch mit der Umgebung stattfindet. Wenn sich für die Reaktion $A \rightleftharpoons B$ das Gleichgewicht eingestellt hat, wird dieses ohne Energieänderung ($\Delta G = 0$) aufrechterhalten.

!

Geschlossenes System	Im Gleichgewicht gelten:
$A \rightleftharpoons B$	$K = \frac{[B]}{[A]}$ $\Delta G = 0; \quad \Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$ Hin- und Rückreaktion laufen gleich schnell ab.

Geschlossene Systeme kommen bei Lebewesen praktisch nicht vor, d.h., bei Gleichgewichtsreaktionen kommt es gar nicht zur Gleichgewichtseinstellung, die Systeme sind in komplexer Weise gekoppelt. Für den Stoffwechsel charakteristisch ist, dass offene Systeme vorliegen (☞ Kap. 6.4.1), d.h., dass die Zellen im Stoff- *und* Energieaustausch mit der Umgebung stehen.

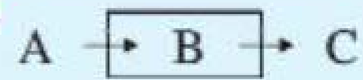
Betrachten wir die Reaktionsfolge $A \longrightarrow B \longrightarrow C$. Dabei wird A aufgenommen und zu B umgewandelt, B geht dann in C über und wird ausgeschieden. Erfolgen die Teilreaktionen A zu B und B zu C gleich schnell, wird die Konzentration von B konstant bleiben. Es liegt wiederum ein dynamisches Gleichgewicht vor, das jedoch nichts mit dem thermodynamischen Gleichgewicht des geschlossenen Systems zu tun hat: A wird verbraucht, C wird gebildet, es fließt also Substanz durch das System. Für die Konzentration von B ([B])

Fließgleichgewicht

wird ein stationärer Zustand (engl. *steady state*) erreicht, d.h., es entsteht ständig so viel B, wie in der Folge verbraucht wird. Man bezeichnet ein solches System als Fließgleichgewicht. Für das Zwischenprodukt B stellt sich eine konstante Konzentration ein, es sieht so aus, als ob B in einem chemischen Gleichgewicht vorliegt, was nicht der Fall ist, denn sobald A verbraucht ist, bricht die Konzentration von B zusammen. Als besonderes Merkmal mag gelten, dass ein Fließgleichgewicht Energie verbraucht, um Konzentrationsgradienten beim Stofftransport aufrechtzuerhalten. Unter dem Strich können solche Systeme jedoch Arbeit leisten und sind regulierbar.



Offenes System



Im Fließgleichgewicht gelten:

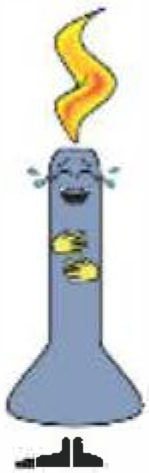
$[B] = K$
$\Delta G < 0$
Die Reaktionen A ⟶ B und B ⟶ C laufen gleich schnell ab.



Gleichgewicht oder Fließgleichgewicht: Was braucht der Mensch?

Offene Systeme, die Materie und Energie mit der Umgebung austauschen, charakterisieren Lebewesen, die *Nahrung* aufnehmen, *Stoffwechselprodukte* ausscheiden und dabei *Arbeit* leisten, sowie *Wärme* erzeugen. *Gibbs-Energie* ist der Schlüssel für ein Verständnis des Energiehaushalts eines Lebewesens.

Thermodynamisch betrachtet haben Nährstoffe eine hohe Enthalpie und niedrige Entropie, während Stoffwechselendprodukte niedrige Enthalpien und hohe Entropien aufweisen. Die aus den Umwandlungsprozessen der Nährstoffe verfügbare Energie ermöglicht die Lebensäußerungen eines Organismus und hält den für das Leben notwendigen hohen Ordnungszustand aufrecht. Charakteristisch ist, dass alle chemischen Prozesse in der Zelle weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sind oder partiell irreversibel ablaufen. Gleichgewichtseinstellung bedeutet den Tod eines Lebewesens.



Fließgleichgewichte bestimmen den „Alltag" der lebenden Zelle. Der Fluss von Materie und Energie gehorcht den Gesetzen der Thermodynamik, so dass Fließgleichgewichte entsprechend den ΔG^0-Werten der beteiligten Reaktionen Arbeit leisten können. Vergleichen Sie den Zustand mit einem Forellenteich, der einen konstanten Wasserstand hat, weil genau so viel Wasser abfließt, wie an anderer Stelle zufließt. Das Wasser im Teich wird ständig ausgewechselt und am Zu- und Ablauf können Sie mit einem Wasserrad Energie gewinnen. Außerdem lässt sich der Wasserstand des Teiches regulieren. Stoppen Sie den Zufluss, sinkt der Wasserstand und für die Forellen wird der Platz knapp, verstopfen Sie den Abfluss, läuft der Forellenteich über.

Das *seelische Gleichgewicht* des Menschen ist sicher kein Fließgleichgewicht, es gleicht eher einem Waveboard, auf dem Sie die Balance halten wollen. Auch mit der Thermodynamik können Sie hier wenig ausrichten. Die Qualität dieses Gleichgewichts lässt sich nicht in Zahlen ausdrücken: Ansätze für die Beeinflussung liefert die Resilienzforschung.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s.a. Glossar) und – wo möglich – Abkürzungen oder Beispiele angeben können:
chemische Gleichung – Edukt – Produkt – Erhaltung der Masse – Erhaltung der Ladung – Stoffmenge – Molarität – homogenes Gleichgewicht – reversible Reaktion – Massenwirkungsgesetz (MWG) – Gleichgewichtskonstante – Prinzip des kleinsten Zwanges – endotherm – exotherm – Reaktionsenthalpie – Satz von Hess – Reaktionsentropie – Gibbs-Energie – Gibbs-Helmholtz-Gleichung – exergon – endergon – gekoppelte Reaktion – Fließgleichgewicht – geschlossenes System – offenes System – Ausbeute – Thermodynamik – Zustandsfunktion.

6

Aufgaben

1. Worauf muss beim Aufstellen einer chemischen Gleichung geachtet werden?
2. Geben Sie für die folgende Reaktion die *Molekülzahlen* *x*, *y* und *z* an!



$$x\,CO_2 + y\,H_2O \longrightarrow C_3H_6O_3 + z\,O_2$$

3. Geben Sie für die folgende Reaktion die *Molekülzahlen* *x* und *y* an!



$$H_2SO_4 + x\,NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + y\,H_2O$$

4. Wie viel NaOH (in g) müssen Sie nach folgender Gleichung umsetzen, um 20 g NaBr zu erhalten?



$$HBr + NaOH \longrightarrow NaBr + H_2O$$

5. Wie viel Gramm H_2SO_4 enthält 1 L einer 0,5 M Lösung?
6. Wenn 1,3‰ (*w*/*v*) Ethanol (Molmasse 46 g/mol) im *Blut* gefunden werden, wie viel mL Ethanol (Dichte: 0,79 g/mL) sind in 1 L Blut enthalten? Wie viel Mol sind das?
7. Wenn Sie für eine Gleichgewichtsreaktion ($A + B \rightleftharpoons C + D$) bei 25 °C (298 K) eine Gleichgewichtskonstante $K = 10^{-5}$ finden, was bedeutet dies für die Konzentrationen der beteiligten Stoffe und den ΔG^0-Wert?
8. Beschreiben Sie anhand des Prinzips des kleinsten Zwangs, welchen Einfluss die Änderung der Konzentration einer der beteiligten Substanzen auf die Lage eines thermodynamischen Gleichgewichtes hat. Wie können Sie demnach ein *Gleichgewicht* zugunsten der *Produkte* verschieben?
9. Nennen Sie drei *Energieformen*, die bei chemischen Reaktionen eine Rolle spielen können!
10. Welches sind die Standardbedingungen für die Bestimmung von ΔH^0-Werten?
11. Wer hat bei 0 °C die größere *Entropie*: Eis oder flüssiges Wasser?
12. Nimmt die Entropie bei der *Ammoniaksynthese* ($N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$) zu oder ab?
13. Für die Reaktion von Ameisensäure (HCOOH):



$$HCOOH\,(l) \rightleftharpoons CO_2\,(g) + H_2\,(g)$$

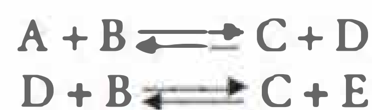
gelten: $\Delta H^0 = 15{,}7$ kJ/mol; $\Delta S^0 = 0{,}215$ kJ · mol^{-1} · K^{-1}. Verläuft die Zersetzung von Ameisensäure bei 25 °C endergon oder exergon?

14. Ist es denkbar, dass eine Reaktion mit *positiver Reaktionsenthalpie* freiwillig abläuft?
15. Die Ammoniaksynthese (☞ Aufgabe 12) hat eine Reaktionsenthalpie $\Delta H^0 = -98$ kJ/mol. Formulieren Sie das MWG und erläutern Sie, wie man Druck und Temperatur wählen muss, um die Ausbeute an Ammoniak zu erhöhen!
16. Was gilt für *K* und ΔG, wenn sich bei folgender Reaktion das Gleichgewicht eingestellt hat?



$$2\,A + B_2 \rightleftharpoons 2\,AB$$

17. Geben Sie für folgende Teilreaktionen die *Gesamtreaktion* an! Formulieren Sie das MWG für die Teilreaktionen und geben Sie K_{ges} an!



$$A + B \rightleftharpoons C + D$$
$$D + B \rightleftharpoons C + E$$

18. Wie errechnet man bei gekoppelten Reaktionen ΔG^0_{ges}?
19. Worin unterscheiden sich *offene* und *geschlossene* Systeme? Wo würden Sie den Menschen einordnen?
20. Worin unterscheiden sich Fließgleichgewichte von thermodynamischen Gleichgewichten?

6

KAPITEL

7 Salzlösungen

Orientierung

Verbindungen, die im festen Zustand aus *Ionen* aufgebaut sind, heißen Salze. Salze unterscheiden sich durch Kristallformen, Farben, Festigkeit und in ihrer Löslichkeit in Wasser. Der Kalk ($CaCO_3$) der Alpen, der Marmor prächtiger Kunstwerke ($CaCO_3$ in Form des Minerals Calcit), Gips ($CaSO_4$), Salpeter ($NaNO_3$) oder Steinsalz ($NaCl$) in großen Lagerstätten gehören ebenso dazu wie die unterschiedlichsten Silicat-Gesteine. Beim Menschen kommen Salze in fester Form im Knochengerüst und in der Zahnsubstanz z. B. als Hydroxylapatit ($Ca_5(PO_4)_3OH$) vor. Für die Lebensprozesse bedeutsam sind Salze jedoch in wässriger Lösung. Sobald Salze im normalen Stoffwechselgeschehen auskristallisieren, führt dies z. B. bei Nierensteinen (Calciumoxalat) oder Gicht (Natriumurat) zu Krankheitsbildern.

Die Zufuhr von bestimmten Salzen mit der Nahrung ist für den Menschen *essentiell*, denn im Gegensatz zu den organischen Bestandteilen der Nahrung werden die Ionen der Salze im menschlichen Körper nicht auf- oder abgebaut, sondern sie passieren ihn und werden z. B. über die Nieren im Harn und über die Haut im Schweiß wieder ausgeschieden. Menge und Art verschiedener Ionen im Salzangebot müssen dem Bedarf entsprechen. Ein Überangebot an Salzen oder eine falsche Zusammensetzung führt zu *Salzvergiftungen*. Mit Meerwasser als alleinigem Trinkwasser hat der Mensch keine Überlebenschance.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Welche Prozesse laufen beim Lösen von Salzen ab?
- Wie ist die Löslichkeit von Salzen definiert?
- Warum können schwer lösliche Salze für die chemische Analytik hilfreich sein?
- Was passiert bei der Elektrolyse von Salzen?
- Wie und warum unterscheiden Zellen zwischen $Na^{\oplus}$- und $K^{\oplus}$-Ionen?

7.1 Vorgänge beim Lösen von Salzen

7.1.1 Dissoziation

Beim Lösen eines Salzes werden durch den Dipolcharakter des Wassers (☞ Kap. 3.4.9) die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den Ionen im Ionengitter an der Oberfläche des Kristalls abgeschwächt. Die Wassermoleküle schieben sich zwischen die Anionen und Kationen. Diese Trennung der Ionen beim Lösungsvorgang bezeichnet man als Dissoziation. Der Teil des Salzes, der vom Wasser gelöst wird, ist *vollständig* dissoziiert. Salze sind damit starke Elektrolyte (☞ Kap. 7.4). Die Auswirkung der Dissoziation auf den *osmotischen Druck* einer Lösung wurde schon besprochen (☞ Kap. 5.5.4).

Dissoziation

Starke Elektrolyte

Gitterenergie

Gitterenergie. Für das Aufbrechen eines Ionengitters wird Energie benötigt, die sog. Gitterenergie (ΔH_{Gitter}). Die Energie ist aufzuwenden ($\Delta H_{Gitter} > 0$), wenn aus dem festen (s) Salz die Ionen so herausgetrennt werden, dass sie ohne Wechselwirkung miteinander oder mit anderen Partnern sind. Die Ionen werden in diesem Prozess so gedacht, als seien sie am Ende gasförmig (g), also einzeln. Umgekehrt wird die Gitterenergie frei ($\Delta H_{Gitter} < 0$), wenn die Ionen aus dem gedachten völlig freien Zustand sich zum Gitter zusammenfügen. Entsprechend diesem Denkmodell lässt sich die Gitterenergie nicht direkt bestimmen, dies gelingt nur auf Umwegen mit Hilfe anderer thermodynamischer Daten.

Die Werte für die Gitterenergie einzelner Salze hängen von der Größe und Ladung der Ionen ab. Je größer die Ladung und je kleiner der Radius der Ionen ist, desto größer ist die

Gitterenergie, die für die Trennung der Ionen aus dem Kristall aufzuwenden ist, die Beispiele verdeutlichen diesen Vorgang.


Natriumchlorid: $NaCl\,(s) \longrightarrow Na^{\oplus}\,(g) + Cl^{\ominus}\,(g)$ $\Delta H_{Gitter} = +788$ kJ/mol


Kaliumchlorid: $KCl\,(s) \longrightarrow K^{\oplus}\,(g) + Cl^{\ominus}\,(g)$ $\Delta H_{Gitter} = +701$ kJ/mol


Magnesium(II)-chlorid: $MgCl_2\,(s) \longrightarrow Mg^{2\oplus}\,(g) + 2\,Cl^{\ominus}\,(g)$ $\Delta H_{Gitter} = +2525$ kJ/mol

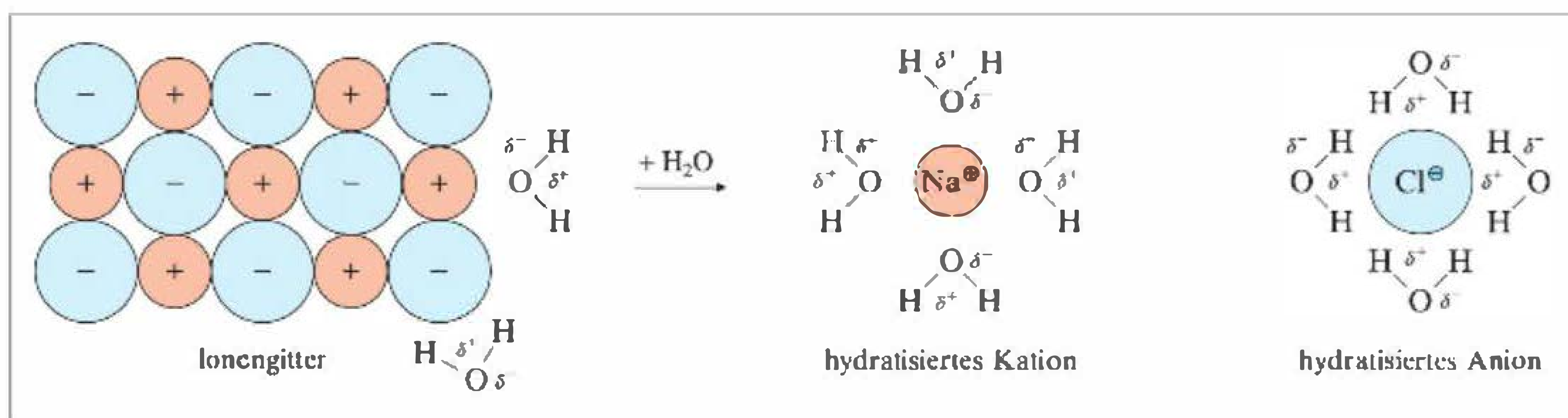

Calcium(II)-chlorid: $CaCl_2\,(s) \longrightarrow Ca^{2\oplus}\,(g) + 2\,Cl^{\ominus}\,(g)$ $\Delta H_{Gitter} = +2146$ kJ/mol

7.1.2 Hydratation von Ionen

Hydratation

Hydratation. Die Anionen und Kationen des Salzes liegen in wässriger Lösung nicht frei vor, sondern werden von Wassermolekülen, die sich entsprechend der Ladung des Ions ausrichten, eingehüllt. Es treten *Ion-Dipol-Wechselwirkungen* auf, die Ionen werden *hydratisiert*. Mit Wasser als Lösungsmittel heißt dieser Vorgang Hydratation. *Allgemein* bezeichnet man die Umhüllung eines Ions oder Moleküls durch Lösungsmittelmoleküle als Solvatation.

Solvatation



Die Zahl der Wassermoleküle, die sich um ein Ion herum anlagern, beträgt in der ersten Sphäre oft *vier* oder *sechs* und variiert mit der Größe und Ladung der Ionen sowie mit der Temperatur. Bei gleicher Ladung bauen kleinere Ionen eine ausgedehntere Hydrathülle auf als größere, denn sie bilden neben der festeren ersten Sphäre (☞ Kap. 10.4.1) eine lockere zweite Sphäre mit geordneten Wassermolekülen aus. Wegen dieser Schwankungen, die insbesondere auch von der Temperatur abhängen, ist es nicht sinnvoll, die Hydrathülle stöchiometrisch anzugeben. Man markiert lediglich durch den Index *„aq"* am Ion (lat. *aqua* = Wasser), dass es hydratisiert vorliegt. Oft wird auch auf die *„aq"*-Markierung verzichtet, man setzt die Tendenz zur Hydratation (Hydratisierung) als bekannt voraus.


$KCl\,(s) \xrightarrow{H_2O} K^{\oplus}_{aq} + Cl^{\ominus}_{aq}$ $CaCl_2\,(s) \xrightarrow{H_2O} Ca^{2\oplus}_{aq} + 2\,Cl^{\ominus}_{aq}$

Hydratationsenthalpie

Hydratationsenthalpie. Bei der Hydratation von Ionen wird Energie frei, die *Hydratationsenthalpie* (ΔH_{Hyd}). Man stellt sich das so vor, dass aus den gasförmig gedachten Ionen (☞ Kap. 7.1.1) gelöste, hydratisierte Ionen werden.


$K^{\oplus}\,(g) + Cl^{\ominus}\,(g) \longrightarrow K^{\oplus}_{aq} + Cl^{\ominus}_{aq}$ $\Delta H_{Hyd} = -684$ kJ/mol

Der Energiegewinn hängt von der Größe und Ladung des jeweiligen Ions ab. Ist das Ion kleiner, wird die Hydrathülle größer, es steigt die Hydratationsenthalpie ausgehend vom nicht hydratisierten Ion. Entsprechend sind die Werte beim $Na^{\oplus}$ größer als beim $K^{\oplus}$ und beim $Mg^{2\oplus}$ größer als beim $Ca^{2\oplus}$ (☞ Tab. 7/1).

Tab. 7/1 Ionenradius und Hydratationsenthalpie (ΔH_{Hyd}).

Ion	Radius (nm = 10^{-9} m)	ΔH_{Hyd} (kJ/mol)
$Li^{\oplus}$	0,060	–508
$Na^{\oplus}$	0,095	–398
$K^{\oplus}$	0,133	– 308
$Mg^{2\oplus}$	0,065	– 1908
$Ca^{2\oplus}$	0,097	–1577
$Cl^{\ominus}$	0,181	– 376

Ionenradius. Durch die Ausbildung einer Hydrathülle vergrößert sich der nach außen wirksame Radius der Teilchen. Während der Ionenradius bei den „nackten“ Alkali-Ionen mit steigender Ordnungszahl zunimmt, zeigen die hydratisierten Ionen ein gegenläufiges Verhalten.

	Teilchenradius
Ionen:	$Li^{\oplus}$ < $Na^{\oplus}$ < $K^{\oplus}$
Hydratisierte Ionen:	$Li^{\oplus}_{aq}$ > $Na^{\oplus}_{aq}$ > $K^{\oplus}_{aq}$

Ionentransport durch die Zellmembran. Die Größe der Teilchen beeinflusst ihre Beweglichkeit im intra- und extrazellulären Raum, was insbesondere für die Diffusion oder beim Transport durch die Poren einer Membran Bedeutung hat. Zum Beispiel sind hydratisierte $Na^{\oplus}$-Ionen ($Na^{\oplus}_{aq}$) größer als hydratisierte $K^{\oplus}$-Ionen ($K^{\oplus}_{aq}$). Das hat zur Folge, dass $Na^{\oplus}_{aq}$ für bestimmte Membranporen zu groß ist und zurückgehalten wird, während $K^{\oplus}_{aq}$ noch passieren kann. Die Größenverhältnisse kehren sich um, wenn die Alkali-Ionen ihre Hydrathülle in einem Ionenkanal mithilfe von Proteinen abstreifen.

Ionenkanäle

Selektiv arbeitende $Na^{\oplus}$- und $K^{\oplus}$-Ionenkanäle, z. B. bei den Nervenzellen, verfügen an der engsten Stelle des Proteinkanals über einen sog. *Selektivitätsfilter*. Diesen kann ein bestimmtes Ion nur passieren, wenn es nach Verlust seiner Hydrathülle durch die funktionellen Gruppen des Proteinkanals passend eingehüllt wird. Nur dann ist die Energiebilanz (Verlust der Hydrathülle vs. „Solvatation“ durch das Protein) ausgeglichen. Ist das Ion zu groß, passt es nicht durch den Selektivitätsfilter, ist es zu klein, ist die Energiebilanz nicht ausgeglichen.

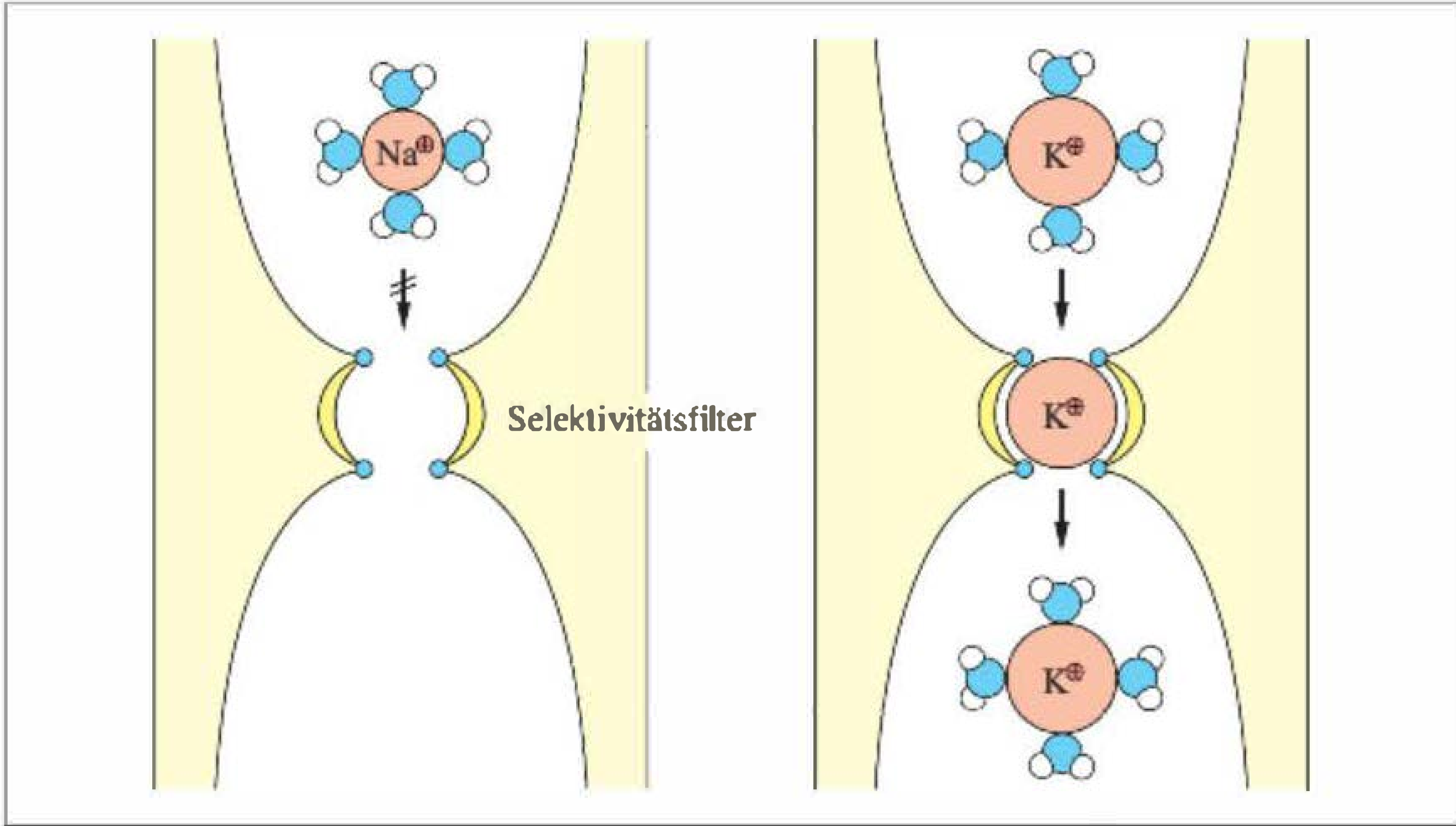


Abb. 7/1 Membrangebundener $K^{\oplus}$-Ionenkanal. Links: $Na^{\oplus}$ kann nicht passieren. Rechts: $K^{\oplus}$ kann passieren, es passt genau in den Selektivitätsfilter.



Das Aussalzen von Proteinen

Aus der starken Tendenz von Ionen, sich mit einer Hydrathülle zu umgeben, leitet sich ein Fällungsverfahren ab, das man als „Aussalzen" bezeichnet. Versetzt man z.B. Blutplasma mit einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung, dann fällt „Albumin", ein Protein des Blutplasmas, aus. Die unvollständig hydratisierten Ionen des Ammoniumsulfats entziehen dem Albumin seine Hydrathülle, die vergleichsweise locker gebunden ist. Dadurch wird Albumin unlöslich und kann abgetrennt werden. Dieser Vorgang ist reversibel, d.h., das gefällte Albumin lässt sich bei Zugabe von Wasser wieder auflösen und besitzt dieselben Eigenschaften wie vorher. Aussalzen ist ein gängiges Verfahren zur Reinigung von Proteinen.

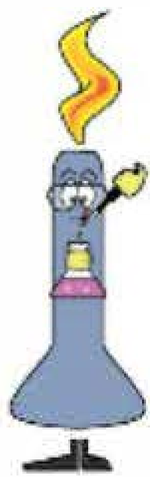


Salze als Abführmittel (Laxantien)

Bittersalz ($MgSO_4$) und *Glaubersalz* ($Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$) wirken abführend, wenn man z.B. 10 – 20 g in *gewebsisotoner* Lösung einnimmt. Die Salze sind schwer resorbierbar. Da der *osmotische Druck* ausgeglichen ist, bleibt das Wasser der Salzlösung weitgehend im Darm und spült diesen durch. Verwendet man die Salze in höheren Konzentrationen (hypertonische Lösung), wird Wasser aus dem Gewebe in den Darm abgegeben, der Effekt verstärkt sich. Beide Salze dürfen auf keinen Fall häufiger angewendet werden, weil es unerwünschte Nebenwirkungen geben kann.

Ionenverteilung im Körper. Die Salze (Elektrolyte), die der Mensch benötigt, werden gelöst aufgenommen, verteilt und am Ende ausgeschieden. Die Verteilung der verschiedenen Ionen auf zellulärer Ebene ist jedoch keineswegs gleich. Das *Blutplasma* z.B. enthält sehr viel mehr $Na^{\oplus}$ als $K^{\oplus}$ und mehr $Ca^{2\oplus}$ als $Mg^{2\oplus}$ im Vergleich zum Intrazellularraum. Bei den Anionen überwiegen $Cl^{\ominus}$ und $HCO_3^{\ominus}$ (Tab. 7/2). Der *osmotische Druck* innerhalb und außerhalb der Erythrozyten ist jedoch gleich und der *Elektrolythaushalt* der Zellen und Körperflüssigkeiten geht generell mit dem *Wasserhaushalt* des Körpers Hand in Hand.

Die Anteile der Ionen im Blutplasma entsprechen in etwa denen des Meerwassers, ein interessanter Befund, der Hinweise auf die Evolution des Lebens auf der Erde geben kann. Dass im Innern von Körperzellen $K^{\oplus}$ und $Mg^{2\oplus}$ überwiegen (Tab. 7/2), ist zunächst überraschend. Die Unterschiede erfordern eine Ionenselektivität beim Transport der Ionen durch die Zellmembran und sie erfordern einen „aktiven" Transport, d.h. einen Transport gegen einen Konzentrationsgradienten unter Energieverbrauch (Spaltung von ATP). Warum diese räumliche Trennung von $Na^{\oplus}$ und $K^{\oplus}$? Beobachtungen zeigen: $K^{\oplus}$ gibt in den Zellen den Ton an, unabhängig davon, ob es sich um Pflanze, Tier oder Mensch handelt. $Na^{\oplus}$ hingegen hat – anders als bei Pflanzen – für den Menschen eine ganz eigene Bedeutung. Es greift durch seine größere Hydrathülle stärker in den Wasserhaushalt ein, reguliert u.a. den Blutdruck und hat seinen festen Platz in der Nervenreizleitung. Das lat. Wort *sal* heißt nicht nur „Salz", sondern auch „scharfer Verstand, Bewusstsein", d.h., bei der Entwicklung von höherem Leben spielt $Na^{\oplus}$ eine wichtige Rolle. Es gibt ein Salzbedürfnis, d.h., der Mensch fügt seinen Speisen regelmäßig Salz (NaCl) zu, und es gab Zeiten, in denen Salz teurer als Gold war.



Tab. 7/2 Anteil von Ionen mineralischer Natur in Körperflüssigkeiten (Angaben in mmol/L).

			Blutplasma	Interzellularraum
Kationen:	$Na^{\oplus}$	Natrium-Ion	143	10
	$K^{\oplus}$	Kalium-Ion	5	155
	$Mg^{2\oplus}$	Magnesium(II)-Ion	0,8	15
	$Ca^{2\oplus}$	Calcium(II)-Ion	2,5	< 1
Anionen:	$Cl^{\ominus}$	Chlorid-Ion	103	8
	$HCO_3^{\ominus}$	Hydrogencarbonat-Ion	25	10
	$H_2PO_4^{\ominus}/HPO_4^{2\ominus}$	Hydrogenphosphat-Ionen	1	50
	$SO_4^{2\ominus}$	Sulfat-Ion	0,5	10

7.1.3 Lösungsenthalpie

Lösungsenthalpie

Beim Lösen eines Salzes in Wasser kann sich die Lösung erwärmen (exothermer Vorgang) oder abkühlen (endothermer Vorgang). Dies hängt davon ab, ob die Gitterenergie (ΔH_{Gitter}) des Salzes größer oder kleiner ist als die Hydratationsenthalpien (ΔH_{Hyd}) der Ionen. Man definiert die Lösungsenthalpie (ΔH_L, Lösungswärme), indem man die Bilanz aus ΔH_{Gitter} und ΔH_{Hyd} aufstellt. In nachfolgenden Beispielen wird ein Mol festes Salz in Wasser gelöst und die Temperaturänderung während des Lösungsvorganges bestimmt.

Beispiel 1: $KCl \xrightarrow{H_2O} K^+_{aq} + Cl^-_{aq}$ — Beobachtung: leichte Abkühlung

ΔH_{Gitter} (KCl)	=	+701 kJ/mol	Gitterenergie
ΔH_{Hyd} (K^+)	=	–308 kJ/mol	Hydratationsenthalpie
ΔH_{Hyd} (Cl^-)	=	–376 kJ/mol	Hydratationsenthalpie
ΔH_L (KCl)	=	+ 17 kJ/mol	Lösungsenthalpie

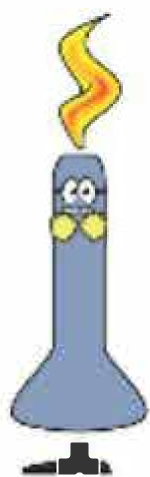
Beispiel 2: $CaCl_2 \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+}_{aq} + 2\ Cl^-_{aq}$ — Beobachtung: deutliche Erwärmung

ΔH_{Gitter} ($CaCl_2$)	=	+2146 kJ/mol	Gitterenergie
ΔH_{Hyd} (Ca^{2+})	=	–1577 kJ/mol	Hydratationsenthalpie
ΔH_{Hyd} ($2 \cdot Cl^-$)	=	–752 kJ/mol	Hydratationsenthalpie
ΔH_L ($CaCl_2$)	=	–183 kJ/mol	Lösungsenthalpie

Geht man in Beispiel 2 nicht von wasserfreiem, sondern von *wasserhaltigem* Calciumchlorid ($CaCl_2 \cdot 6\ H_2O$) aus, tritt beim Lösen dieses Salzes in Wasser eine Abkühlung ein, weil die Hydratationsenthalpie jetzt kleiner als die Gitterenergie ist. Das Kristallwasser ist schon ein Teil der Hydrathülle.

Entropie. Bei der Beschreibung von Lösungsvorgängen gibt es zwei weitere Gesichtspunkte, deren Einfluss auf die Energiebilanz im Einzelfall geprüft werden muss, denn am Ende entscheidet die Gibbs-Energie (ΔG), ob ein Lösungsvorgang stattfindet oder nicht (☞ Kap. 6.4.4).

1. Es gibt einen Entropiegewinn, da die hohe Ordnung der Ionen im Gitter verlorengeht. Durch die Freisetzung der einzelnen Ionen bei der Dissoziation wächst der Grad der Unordnung ($\Delta S > 0$).
2. Gegenläufig ist der Effekt, dass Wassermoleküle ihre Wasserstoffbrücken zum Teil aufbrechen und um die Ionen des Salzes herum höher geordnete Hydrathüllen bilden, so dass die Ordnung der Wassermoleküle insgesamt zunimmt ($\Delta S < 0$).





Lithiumsalze in der Psychiatrie

Lithium (Li) steht im Periodensystem über dem Natrium. Li^+-Ionen kommen u. a. im Meerwasser und in einigen Mineralwässern als Spurenelement vor. Für Li^+ ist im normalen Stoffwechsel keine Funktion bekannt. In kleiner Menge sind Lithiumsalze unbedenklich, die Normwerte im Blutplasma betragen 0,4–6,3 µmol/L, in hohen Dosen wirken Lithiumsalze toxisch.

In der Hand des Arztes dienen Lithiumsalze (z. B. Li_2CO_3) zur Prophylaxe *affektiver Psychosen* und zur Therapie *manischer Phasen*. Bei einer individuellen Dosierung darf der Serumspiegel 1,0–1,2 mmol/L nicht übersteigen. Die Wirkung beruht darauf, dass Li^+ zusammen mit Na^+ durch die Zellmembran transportiert, aber schlechter als Na^+ wieder herausgepumpt wird, d. h., es reichert sich z. B. in den Nervenzellen an und beeinflusst u. a. die Bildung von *Neurotransmittern*. Die Verdrängung von Na^+-Ionen durch die ähnlichen, aber im normalen Stoffwechsel bedeutungslosen Li^+-Ionen hilft dem Kranken. Durch die Zufuhr gesteigerter Mengen Kochsalz lässt sich Li^+ wieder „auswaschen".

7.2 Löslichkeitsprodukt

Beim Studieren des Lösungsverhaltens von Salzen stellt man fest, dass es *leicht lösliche* (z.B. Alkali- und Erdalkalihalogenide) und *schwer lösliche Salze* (z.B. Silberhalogenide, Schwermetallsulfate und -sulfide) gibt. Zur quantitativen Erfassung der Löslichkeit hat man das *Löslichkeitsprodukt* (Lp) definiert, auch Löslichkeitskonstante genannt. Es lässt sich aus dem Massenwirkungsgesetz (MWG, ☞ Kap. 6.5.2) ableiten.

Eine gesättigte Salzlösung, die mit dem festen Bodenkörper des Salzes in Kontakt steht, ist ein typisches Beispiel für ein *dynamisches, heterogenes Gleichgewicht* (☞ Kap. 5.2). Ständig gehen aus dem Bodenkörper Ionen in Lösung und gleichzeitig scheiden sich Ionen aus der Lösung am Festkörper wieder ab (Abb. 7/2).

Da festes Salz als Bodenkörper vorhanden ist, bleibt seine Konzentration konstant und wird gleich 1 gesetzt. Übrig bleibt dann das Produkt der Konzentrationen der gelösten Ionen. Dieses ist für ein bestimmtes Salz bei gegebener Temperatur eine Konstante und wird als Löslichkeitsprodukt (Lp) bezeichnet. Die eckigen Klammern stehen für die Konzentration der Ionen in mol/L. Das Löslichkeitsprodukt für $BaSO_4$ beträgt 10^{-10} mol²/L². Je kleiner das Löslichkeitsprodukt Lp, desto geringer ist die Löslichkeit des Salzes. Die Lp-Werte für einzelne Salze können Tabellenwerken entnommen werden.

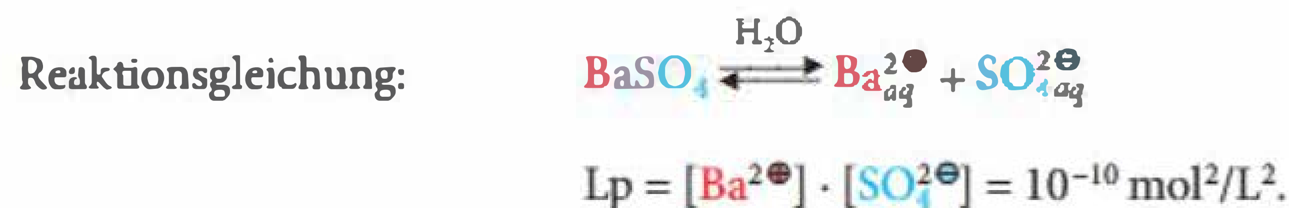
Löslichkeitsprodukt

> **!** Das Löslichkeitsprodukt (Lp) eines Salzes ist das Produkt der Konzentrationen der gelösten Ionen in einer gesättigten Lösung. Lp-Werte sind temperaturabhängig.

Bariumsulfat wird in der Medizin als Röntgenkontrastmittel für Untersuchungen des Verdauungstraktes genutzt *(Bariumbrei)*. $Ba^{2\oplus}$-Ionen sind zwar giftig (☞ Kap. 2.5), stellen wegen der geringen Löslichkeit des Salzes jedoch keine Gefahr dar.

Beispiel 1:
Wie groß ist die Konzentration an gelösten $Ba^{2\oplus}_{aq}$ in einer gesättigten Lösung von Bariumsulfat?

Reaktionsgleichung:



$$Lp = [Ba^{2\oplus}] \cdot [SO_4^{2\ominus}] = 10^{-10}\ \text{mol}^2/\text{L}^2.$$

Da $[Ba^{2\oplus}] = [SO_4^{2\ominus}]$, gilt: $[Ba^{2\oplus}]^2 = 10^{-10}\ \text{mol}^2/\text{L}^2$

Daraus ergibt sich: $[Ba^{2\oplus}] = 10^{-5}\ \text{mol/L}$

Antwort: In einer gesättigten Bariumsulfatlösung sind 10^{-5} mol/L Bariumsulfat gelöst.

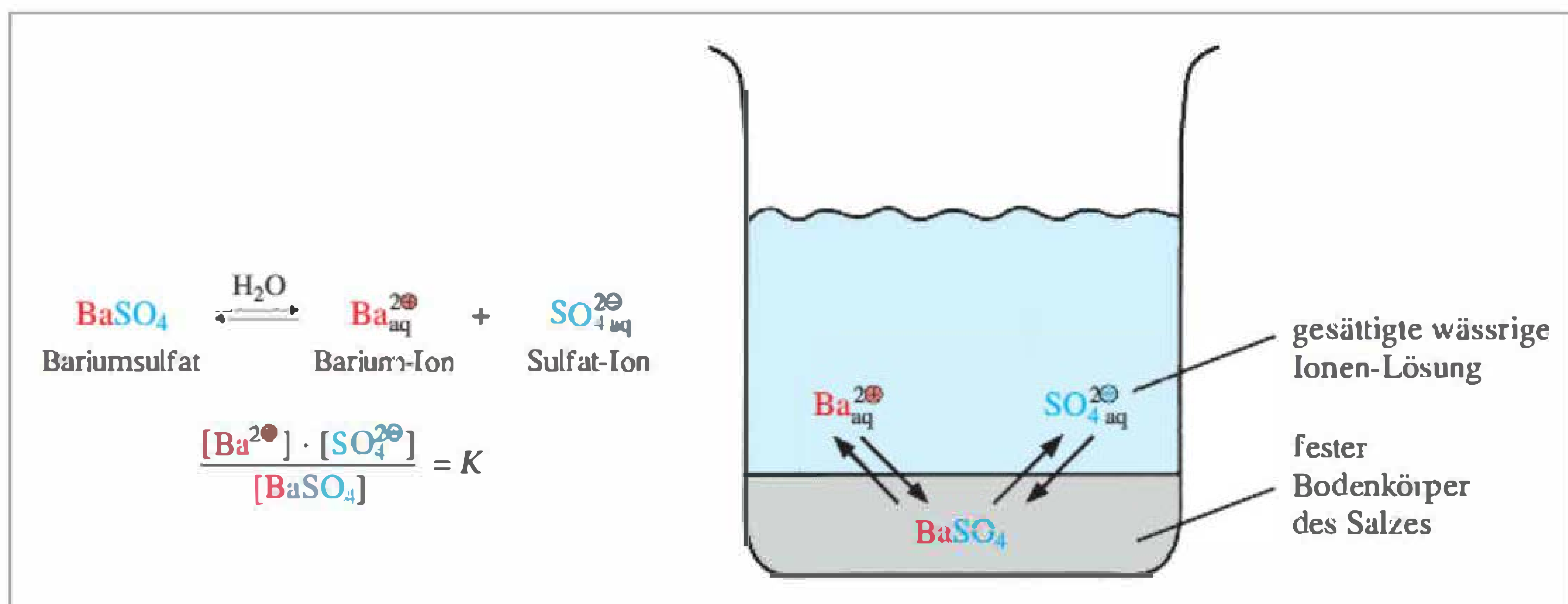
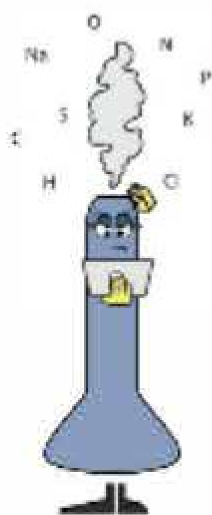


Abb. 7/2 Heterogenes Gleichgewicht zwischen gesättigter Salzlösung und festem Bodenkörper (Beispiel: Bariumsulfat).

Beispiel 2:
Wie viel mg $BaSO_4$ sind in 1 Liter Wasser löslich?
Antwort: Mit Hilfe der Molmasse von $BaSO_4$ (233 g/mol) ergibt sich, dass in einem Liter 233 g/mol · 10^{-5} mol/L = 0,00233 g/L $BaSO_4$ gelöst sind, das entspricht 2,33 mg/L. Da eine gesättigte Lösung vorliegt, gibt dieser Wert die Löslichkeit von $BaSO_4$ an (☛ Kap. 5.1). Darüber hinausgehende Salzmengen liegen als fester Bodensatz vor.

Einheiten für Lp. Für Salze verschiedener Zusammensetzung ergeben sich für das Löslichkeitsprodukt verschiedene Einheiten, denn die Zahl der Ionen in der Salzformel findet sich als Hochzahl im Löslichkeitsprodukt (Lp) wieder.



Salz 1:	AB (z.B. AgCl, Silber(I)-chlorid)	$Lp = [A^{\oplus}] \cdot [B^{\ominus}]\ mol^2/L^2$ $Lp(AgCl) = 2 \cdot 10^{-10}\ mol^2/L^2$
Salz 2:	A_2B (z.B. Ag_2S, Silber(I)-sulfid)	$Lp = [A^{\oplus}]^2 \cdot [B^{2\ominus}]\ mol^3/L^3$ $Lp(Ag_2S) = 6 \cdot 10^{-51}\ mol^3/L^3$
Salz 3:	AB_2 (z.B. CaF_2, Calciumfluorid)	$Lp = [A^{2\oplus}] \cdot [B^{\ominus}]^2\ mol^3/L^3$ $Lp(CaF_2) = 4 \cdot 10^{-11}\ mol^3/L^3$



Nierensteine
Der Elektrolythaushalt wird über die Niere reguliert, d. h., überschüssige Ionen werden im Harn ausgeschieden. In der Niere können vorübergehend höher konzentrierte Salzlösungen oder gar übersättigte Lösungen von Salzen entstehen. Schutzstoffe im Harn verhindern, dass Salze ausfallen oder auskristallisieren. Fehlen die Schutzstoffe, kommt es zur Nierensteinbildung *(Nephrolithiasis)*. Nierensteine können z. B. aus *Calciumoxalat* ($Ca^{2\oplus}$, $^{\ominus}OOC{-}COO^{\ominus}$), *Calciumphosphat* ($Ca_3(PO_4)_2$) oder *Magnesiumammoniumphosphat* ($MgNH_4PO_4$) bestehen. Therapeutisch beseitigt man Nierensteine durch Auflösen, Zertrümmerung oder Operation.



Knochen- und Zahnbildung
Den Einbau von schwer löslichen Salzen in das Körpergewebe bezeichnet man als Mineralisation. *Hydroxylapatit* ($Ca_5(PO_4)_3OH$), ein komplexes Salz aus Calciumphosphat und Calciumhydroxid, ist mit einem Anteil von über 50% am Aufbau des menschlichen Skeletts und der Zähne beteiligt und macht etwa 90% der Mineralsubstanzen des Körpers aus. Insbesondere im Zahnschmelz wird ein Teil der OH-Gruppen im Hydroxylapatit durch Fluorid-Ionen ($F^{\ominus}$) zum *Fluorapatit* ($Ca_5(PO_4)_3F$) ausgetauscht. Für diesen Prozess müssen kleinere $F^{\ominus}$-Mengen (3 – 4 mg täglich) mit der Nahrung aufgenommen werden (z. B. über das Trinkwasser, durch Verwendung von Meersalz oder durch angereichertes Speisesalz). Der Zahnschmelz ist die härteste Körpersubstanz.

7.3 Fällungs-Reaktionen

Fällungs-Reaktion

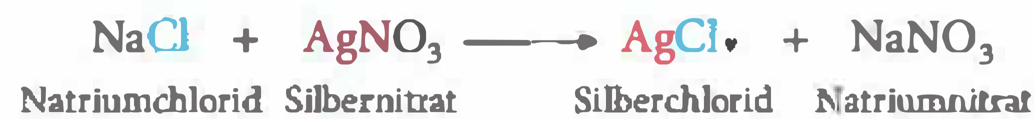
Niederschlag

Ein Salz fällt aus seiner Lösung aus, sobald das Produkt der Ionenkonzentrationen größer als das Löslichkeitsprodukt wird. Dies kann man in der analytischen Chemie gezielt für *Fällungs-Reaktionen* nutzen. Die unterschiedliche Löslichkeit von Salzen eröffnet die Möglichkeit, aus einer Salzlösung durch Zugabe geeigneter Fremdionen eine bestimmte Ionensorte selektiv auszufällen. Der auftretende *Niederschlag* dient als qualitativer Nachweis für eine Ionensorte oder kann durch Auswiegen häufig auch zur *quantitativen Bestimmung* einer Ionensorte herangezogen werden. Das Entfernen einer bestimmten Ionensorte durch Ausfällen gelingt nahezu vollständig, wenn man mit einem Überschuss an *Fällungsmittel* arbeitet.

Beispiel 1: Silberchlorid. Gibt man zu einer angesäuerten Lösung, die *Cl^{-}-Ionen* enthält (z.B. NaCl), eine *Silbernitratlösung*, dann bildet sich ein farbloser, am Licht dunkler werdender Niederschlag, der aus *Silberchlorid* besteht.

Man vereinfacht die Reaktionsgleichung häufig, indem man nur die Ionen aufschreibt, auf die es bei der Bildung des Niederschlags ankommt, und verzichtet auf die nicht beteiligten Ionen, die sich weiterhin in Lösung befinden.

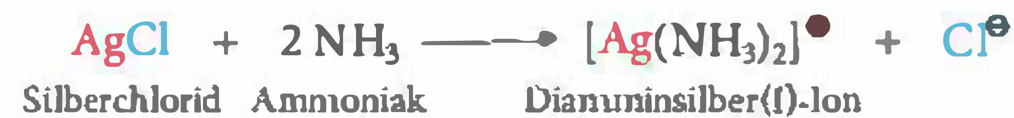
Fällungs-Reaktion:



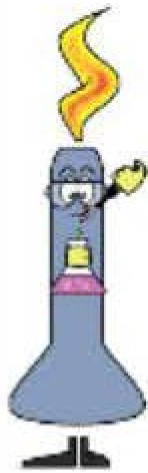


Die Fällung von schwer löslichem Silberchlorid kann also wahlweise zum qualitativen Nachweis von Ag^{+}- oder Cl^{-}-Ionen in unbekannten Salzlösungen verwendet werden. Die Masse der Niederschläge gibt Auskunft darüber, wie viel Ag^{+} oder Cl^{-} in einer unbekannten Salzlösung enthalten ist (quantitative Bestimmung). Der gebildete Niederschlag gibt sich zweifelsfrei als AgCl zu erkennen, wenn er sich in verdünnter Ammoniaklösung unter Bildung einer farblosen Komplexverbindung wieder auflöst.

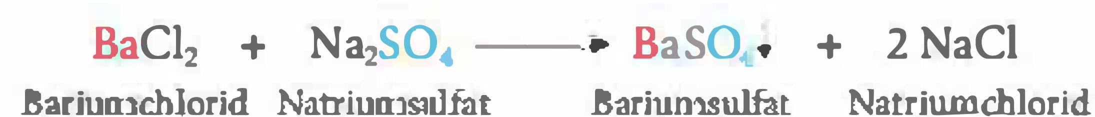
Nachweisreaktion für AgCl:



Beispiel 2: Bariumsulfat. Ba^{2+}-Ionen lassen sich durch Zugabe einer Natriumsulfatlösung nachweisen, SO_4^{2-}-Ionen durch Zugabe einer Bariumchloridlösung. In beiden Fällen entsteht schwer lösliches *Bariumsulfat* als farbloser Niederschlag. Dieser Bariumsulfatniederschlag löst sich *nicht* in Ammoniaklösung, was die Unterscheidung von AgCl ermöglicht.



Fällungs-Reaktion:





Beispiel 3: Bleisulfid. Schwefelwasserstoff (H_2S) bildet mit vielen Schwermetallionen (z.B. Ag^{+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}) schwer lösliche, dunkel gefärbte *Sulfide*. Aus einer Bleisalzlösung lässt sich bei Zugabe von H_2S schwarzes *Bleisulfid* ausfällen.

Fällungs-Reaktion:





7.4 Elektrolyse

Elektrolyte

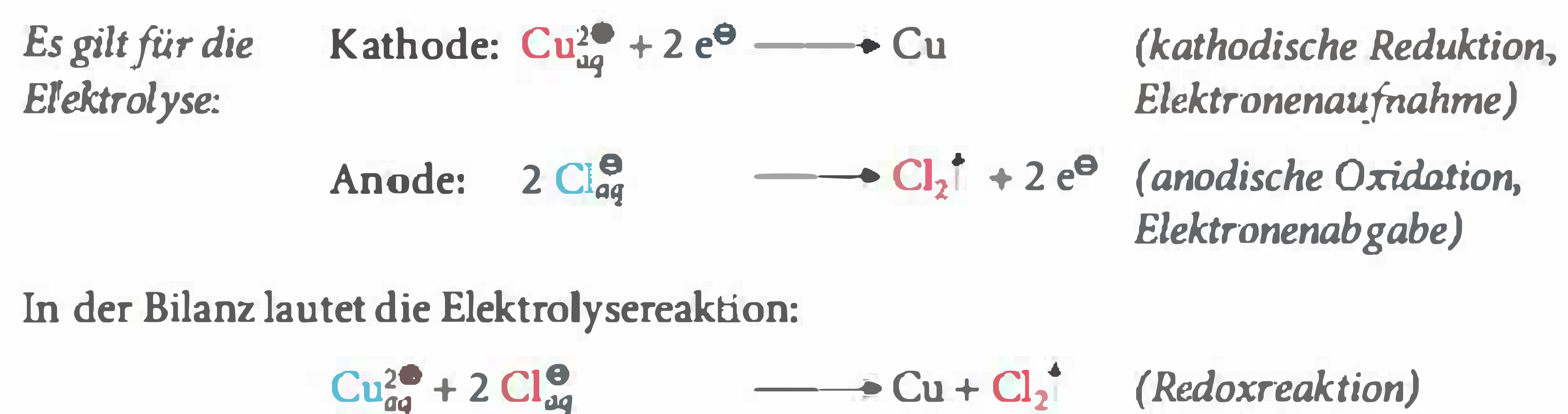
Da Salzlösungen frei bewegliche Ionen enthalten, leiten sie den elektrischen Strom durch *Ionenwanderung*. Solche Systeme werden als Elektrolyte bezeichnet. Salze sind starke Elektrolyte, weil sie in gelöster Form vollständig in Ionen zerfallen (dissoziieren). Die Leitfähigkeit von Salzlösungen ist größer als die von reinem Wasser, jedoch kleiner als die von Metallen. Die elektrische Leitfähigkeit einer Salzlösung nimmt mit steigender Konzentration ab, da die freie Beweglichkeit der Ionen geringer wird. Auch *Salzschmelzen* leiten den elektrischen Strom, weil die Ionen nicht mehr im Ionengitter fixiert sind.

Ionenwanderung
Kathode
Anode

Taucht man in eine wässrige Kupfer(II)-chlorid-Lösung Elektroden, die aus einem Elektronen-leitenden Material (Edelmetall, Graphit) bestehen, und legt eine genügend hohe Gleichspannung an, so beobachtet man im äußeren Draht einen Stromfluss, der anzeigt, dass Elektronen fließen (☞ Kap. 9.7). Der Stromkreis schließt sich durch eine *Ionenwanderung* in der Lösung (Abb. 7/3). Die Kationen ($Cu^{2\oplus}$) wandern zur *Kathode* und nehmen dort Elektronen auf, $Cu^{2\oplus}$ wird zu metallischem Kupfer reduziert, das sich an der Elektrode abscheidet. Die Anionen ($Cl^{\ominus}$) wandern zur *Anode* und geben dort Elektronen ab, $Cl^{\ominus}$ wird zum Chloratom oxidiert. Zwei Chloratome bilden ein Chlormolekül (Cl_2). Chlor entweicht an der Anode als Gas.

Redoxreaktion

Die Elektrolyse erfordert Energie, die als *elektrische Energie* bereitgestellt wird. Es handelt sich um eine endergone **Redoxreaktion** (☞ Kap. 9).



Es gilt für die Elektrolyse:

Kathode: $Cu^{2\oplus}_{aq} + 2\,e^{\ominus} \longrightarrow Cu$ *(kathodische Reduktion, Elektronenaufnahme)*

Anode: $2\,Cl^{\ominus}_{aq} \longrightarrow Cl_2\uparrow + 2\,e^{\ominus}$ *(anodische Oxidation, Elektronenabgabe)*

In der Bilanz lautet die Elektrolysereaktion:

$Cu^{2\oplus}_{aq} + 2\,Cl^{\ominus}_{aq} \longrightarrow Cu + Cl_2\uparrow$ *(Redoxreaktion)*

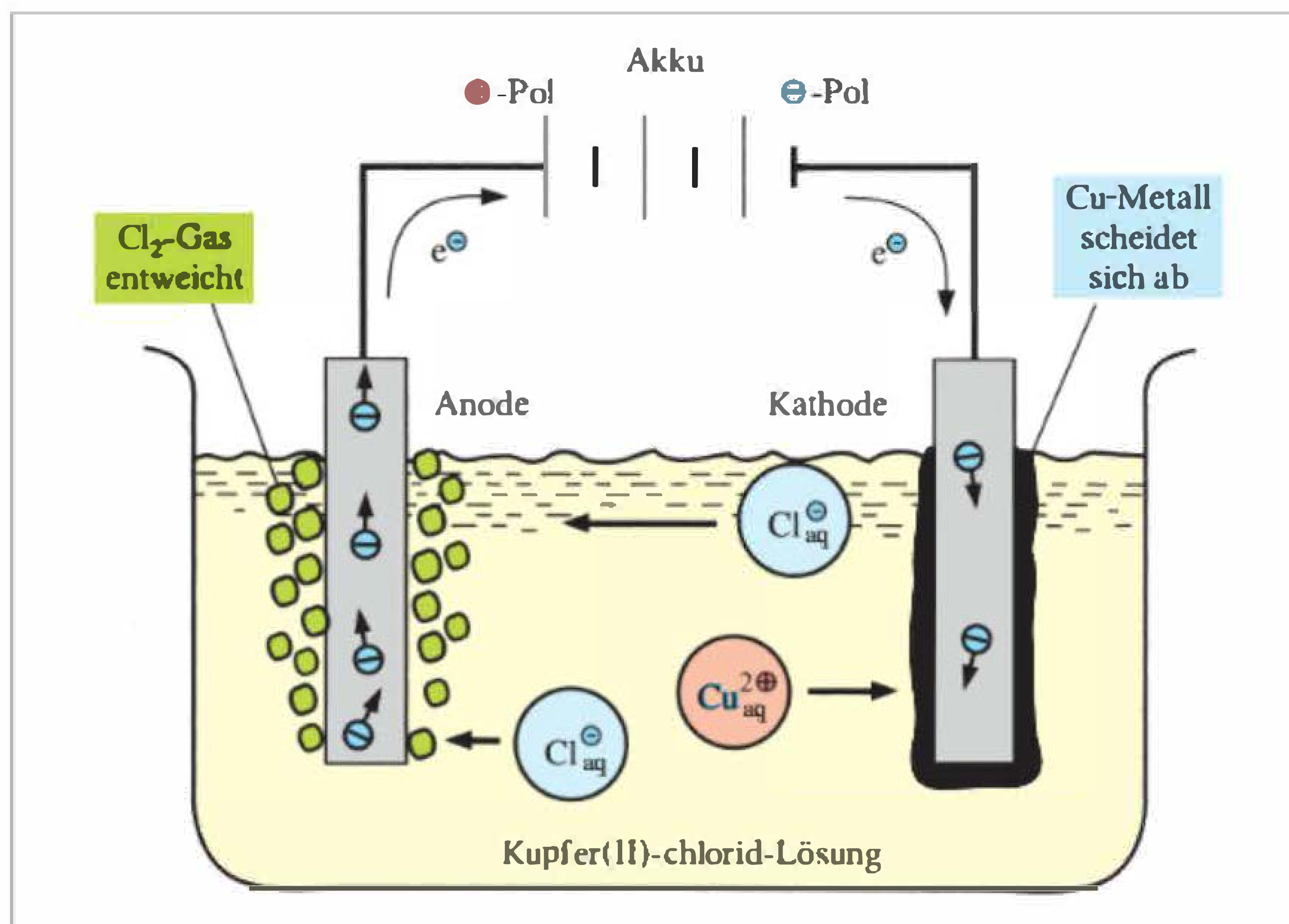


Abb. 7/3 Elektrolyse einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung.



Elektrolysen in der Chemietechnik

Elektrolysen haben große technische Bedeutung. Bei der *Chloralkali-Elektrolyse* z.B. werden aus einer NaCl-Lösung die Grundchemikalien *Chlor, Natriumhydroxid* und *Wasserstoff* gewonnen. In der *Schmelzflusselektrolyse* wird das Metall *Aluminium* aus Aluminiumoxid hergestellt, das in einer Mischung mit geschmolzenem *Kryolith* ($Na_3[AlF_6]$) bei 950 °C gelöst vorliegt. Ferner kann man Metalle durch eine Elektrolyse reinigen oder unedle Metalle z. B. mit einem Silberüberzug versehen (versilbern).



Ionenwanderung im Wurzelkanal

Eine Wurzelkanalbehandlung ist die Voraussetzung, um auch „tote" Zähne, d.h. solche, deren Nerv abgestorben ist, zu erhalten. Bei unsachgemäßer Behandlung können sich im Zahn oder an der Zahnwurzel Entzündungsherde bilden, die Toxine in den Körper abgeben und so chronische Schäden hervorrufen. Wichtig bei der Behandlung des Wurzelkanals *(Endodontie)* sind die Aufbereitung, die Desinfektion und die Füllung. Die Aufbereitung der Hauptwurzelkanäle erfolgt mechanisch bis ins Kanalende *(apikales Delta)*. Durch Spülung der aufbereiteten Kanäle z.B. mit 2- bis 5%iger Natriumhypochlorit-Lösung (NaOCl) oder 3%iger Wasserstoffperoxid-Lösung (H_2O_2) werden Dentinspäne ausgeschwemmt, Gewebereste aufgelöst und Bakterien eliminiert. Zur nachhaltigen Desinfektion nicht nur des Hauptkanals, sondern auch der Nebenkanäle bis in das apikale Delta werden Calciumhydroxid-Pasten ($Ca(OH)_2$, wässrig oder mit Glycerin) eingesetzt. Die bei der Dissoziation entstehenden $Ca^{2\oplus}$- und $OH^{\ominus}$-Ionen (pH = 12,5) diffundieren vom Hauptkanal aus in die anderen Bereiche.

Alternativ verwendet man heute auch eine wässrige Kupfer-Calciumhydroxid-Paste, die unter anderem Tetrahydroxidocuprat(II)-Ionen $[Cu(OH)_4]^{2\ominus}$ enthält. Legt man an den Wurzelkanal ein elektrisches Feld an (15 V/cm, 5 mA), indem die Kathode (– Pol) als Nadelelektrode in der Paste im Kanal steckt und die Anode (+ Pol) als Wangenelektrode angebracht ist, so wandert das kupferhaltige Anion rasch in Richtung apikales Delta und durchdringt auch die Nebenkanäle. Diese sog. *Ionophorese* (auch Iontophorese) wird mehrmals durchgeführt, wobei sich fein verteiltes Kupferhydroxid $Cu(OH)_2$ bildet, das etwa 100-fach stärker desinfiziert als Calciumhydroxid. Durch dieses Verfahren *(Depotphorese)*, dessen allgemeine Anerkennung noch aussteht, kann eine permanente Sterilität im gesamten apikalen Delta erreicht werden.

7

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Abkürzungen oder Beispiele angeben können:
Anionen – Kationen – Anode – Kathode – Dissoziation – Gitterenergie – Hydratation – Solvatation – Hydratationsenthalpie – Entropie beim Lösevorgang – Lösungsenthalpie – Ionenradius von $Na^{\oplus}/Na^{\oplus}_{aq}$ und $K^{\oplus}/K^{\oplus}_{aq}$ im Vergleich – Ionenwanderung – Elektrolyt – Elektrolyse – Löslichkeitsprodukt – Fällungs-Reaktion – Niederschlag.

Aufgaben

1. Was ist ein Salz? Formulieren Sie die Dissoziationsgleichung beim Lösen von Kupfer(II)-sulfat, Calciumphosphat, Kaliumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat in Wasser!
2. Vergleichen Sie die Salze KBr und CaF_2!
   Wie heißen die Salze? Wie lautet die *Dissoziationsgleichung* beim Lösen der Salze in Wasser? Welches der beiden Salze hat die größere *Gitterenergie* und warum? Vergleichen Sie die Größe der Ionen.
3. Welches Ion der folgenden Paare ist stärker hydratisiert: $Li^{\oplus}/Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}/Ca^{2\oplus}$, $Mg^{2\oplus}/Ca^{2\oplus}$, $Fe^{2\oplus}/Fe^{3\oplus}$?
4. Welche Größe eines Ions ändert sich bei der *Hydratation*?
5. Was versteht man unter *„Aussalzen"*?
6. Wie viel NaCl enthält eine physiologische Kochsalzlösung?

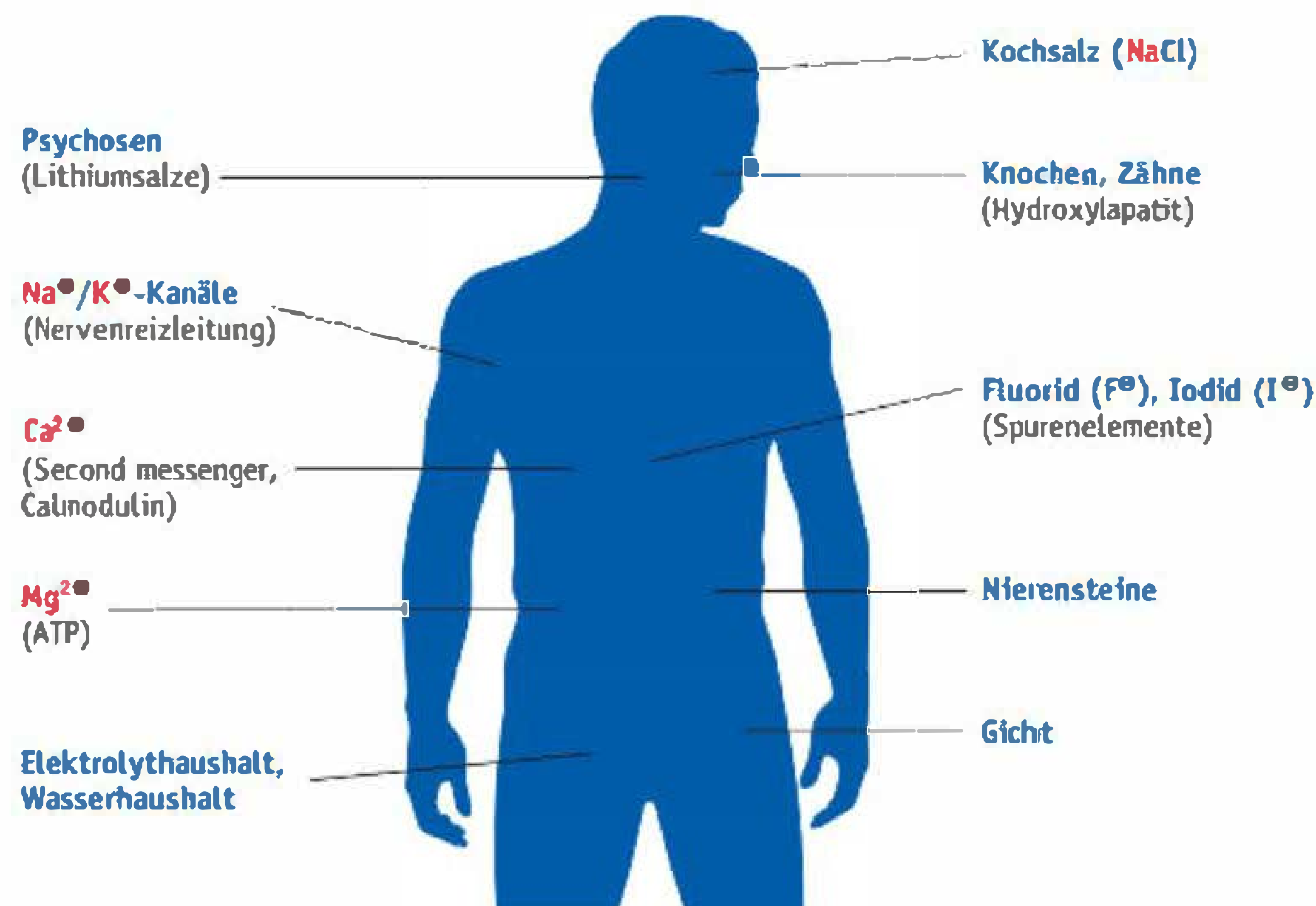
7. Wann verläuft der Löseprozess eines Salzes in Wasser *exotherm*, wann *endotherm*?
8. Formulieren Sie das *Löslichkeitsprodukt* für CaF_2 und $Ca_3(PO_4)_2$!
9. Das Löslichkeitsprodukt von $CaCO_3$ (Kalk, Marmor) beträgt Lp = $4{,}8 \cdot 10^{-9}$ mol^2/L^2. Wie viel mol bzw. mg $CaCO_3$ lösen sich in 1 L Wasser?
10. Es gibt Salze, die sich unter Abkühlung auflösen. Warum findet ein derartiger Vorgang überhaupt statt?
11. In einer angesäuerten Lösung sind gleiche Mengen NaCl, NaBr und NaI enthalten (10^{-2} mol/L). Sie tropfen langsam eine Silbernitratlösung hinzu. Welches Salz fällt zuerst aus und warum? Formulieren Sie die *Fällungs-Reaktionen*!

	AgCl	AgBr	AgI
Lp (mol^2/L^2)	10^{-10}	10^{-13}	10^{-15}

12. Welche Pb^{2+}-Konzentration bleibt übrig, wenn Sie aus einer 0,1 M Bleisalzlösung mit *Iodid-Ionen* PbI ausfällen? Lp (PbI_2) = 10^{-8} mol^3/L^3.
13. Warum löst sich $BaSO_4$ nicht in verdünnter Ammoniaklösung?
14. Welche Systeme zeigen *elektrische Leitfähigkeit*?
a) Festes NaCl, b) Schmelze von NaCl bei 801 °C, c) 0,1 M NaCl-Lösung.
15. Welche Reaktionen laufen bei der *Chloralkali-Elektrolyse* an der *Anode* und *Kathode* ab?
16. Warum sollte man bei Gewitter nicht baden gehen?
17. Welche beiden Metallkationen findet man bevorzugt im Intrazellularraum?
18. Warum können beim gesunden Menschen in der Niere vorübergehend übersättigte Salzlösungen auftreten, ohne dass es zur Nierensteinbildung kommt?
19. Wie kann man Nierensteine beseitigen?
20. Was sollte ein Zahnarzt bei jeder Wurzelkanalbehandlung unbedingt erreichen und warum?

Bedeutung für den Menschen

Salze, Salzlösungen



7

KAPITEL

8 Säuren und Basen

Orientierung

Ein ausgewogener *Säure-Base-Haushalt* ist für das körperliche und seelische Wohlbefinden des Menschen von großer Bedeutung, denn Säuren und Basen schaffen die Voraussetzung für den reibungslosen Ablauf verschiedener Körperfunktionen. Gerät der Säure-Base-Haushalt durch Stress, falsche Ernährung oder Krankheiten aus dem Gleichgewicht, dann führt ein Zuviel an Säuren zu einer *Azidose*, während man ein Überwiegen der Basen als *Alkalose* bezeichnet.

Die Begriffe „Säure" und „Base" (früher *Lauge*) sind aus Beobachtungen entstanden. Zitronen, Essig oder saure Milch schmecken *sauer*, was auf den Gehalt an *Citronensäure*, *Essigsäure* bzw. *Milchsäure* zurückzuführen ist. Dem gegenüber steht der bittere, seifige Geschmack von Seifenlaugen, die die Haut in charakteristischer Weise erweichen und quellen lassen. Da Pflanzenasche durch den hohen $K^{\oplus}$-Gehalt die *Basis* für die Laugengewinnung (KOH) war, wurde dieser Tatbestand später zu dem allgemeinen Begriff *Base* für die ganze Stoffklasse. Wässrige Lösungen von Basen reagieren *basisch* oder *alkalisch* (arab. *al-kaelie* = Lauge).

Säuren und *Basen* haben gegensätzliche Qualitäten. Den Säurebildnern liegen in der Regel *Nichtmetalle* zugrunde, den Basenbildnern *Metalle* (z.B. Alkalimetalle, Erdalkalimetalle). Schaut man auf das Wasser (H_2O), so kann dieses in einem Trennungsprozess $H^{\oplus}$ (Protonen) und $OH^{\ominus}$ (Hydroxid-Ionen) zur Verfügung stellen. Die Tendenz, Protonen abzugeben oder aufzunehmen, ist Gegenstand der heutigen Säure-Base-Theorie.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

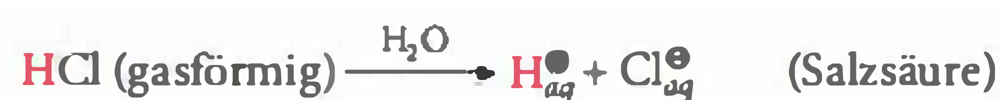
- An welchen Reaktionen mit dem Wasser erkennt man Säuren und Basen?
- Was sind konjugierte Säure-Base-Paare?
- Wie ist der pH-Wert definiert und wie lässt er sich berechnen bzw. messen?
- Was versteht man unter Neutralisation?
- Welche Bedeutung haben Pufferlösungen und wie funktioniert der Blutpuffer?

8.1 Säure-Base-Definitionen

Dissoziation

Wässrige Lösungen von Säuren und Basen leiten den elektrischen Strom. Die gelösten Stoffe sind Elektrolyte (☞ Kap. 7.4), d. h., in der Lösung liegen Ionen vor. Säuren und Basen bilden die Ionen meist erst beim Lösen in Wasser, man bezeichnet diesen Vorgang als Dissoziation.

Chlorwasserstoff dissoziiert in wässriger Lösung formal in *Wasserstoff-Ionen* ($H^{\oplus}$ = Protonen) und *Chlorid-Ionen* ($Cl^{\ominus}$), die jeweils hydratisiert sind. Anders als bei den Salzen kommt es hier bei der Dissoziation zur heterolytischen Aufspaltung einer polarisierten, kovalenten Bindung, das bindende Elektronenpaar verbleibt bei *einem* Partner, dieser wird zum Anion.



$$HCl\ (\text{gasförmig}) \xrightarrow{H_2O} H^{\oplus}_{aq} + Cl^{\ominus}_{aq} \qquad (\text{Salzsäure})$$

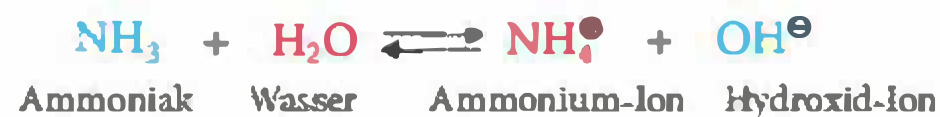
Natriumhydroxid dissoziiert in *Natrium-Ionen* ($Na^{\oplus}$) und *Hydroxid-Ionen* ($OH^{\ominus}$), die jeweils hydratisiert sind:



$$NaOH\ (\text{fest}) \xrightarrow{H_2O} Na^{\oplus}_{aq} + OH^{\ominus}_{aq} \qquad (\text{Natronlauge})$$

Protonen
Hydroxid-Ionen

Aus den Dissoziationsvorgängen wird sichtbar, dass *Säuren* Protonen ($H^{\oplus}$) und *Basen* Hydroxid-Ionen ($OH^{\ominus}$) freisetzen. Diese Beschreibung reicht für eine Definition jedoch nicht aus. Eine wässrige Ammoniaklösung z. B. reagiert auch basisch, obwohl Ammoniak keine $OH^{\ominus}$-Ionen enthält:



$$\underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Ammonium-Ion}}{NH_4^{\oplus}} + \underset{\text{Hydroxid-Ion}}{OH^{\ominus}}$$

Der schwedische Chemiker *Brönsted* stellte fest, dass es für die Betrachtung von Säuren und Basen hilfreich ist, das Lösungsmittel (z.B. Wasser) einzubeziehen. Er erkannte, dass das Auftreten und die Weitergabe von Protonen ein wesentliches Merkmal dieser Vorgänge ist.

Brönsted-Definition

Die Brönsted-Definition lautet:

> **!** Säuren geben Protonen ab, sie sind **Protonendonatoren**.
> Basen nehmen Protonen auf, sie sind **Protonenakzeptoren**.

Bei chemischen Reaktionen gibt es keine freien Protonen. Wenn ein Stoff Protonen abgibt, muss ein anderer zugegen sein, der diese Protonen aufnimmt. Säure-Base-Reaktionen sind Protonenübertragungs-Reaktionen. In wässriger Lösung nehmen Wassermoleküle die Protonen auf.

Hydronium-Ion



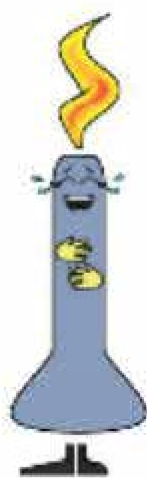
$$H_2O + H^{\oplus} \longrightarrow H_3O^{\oplus} \qquad \text{(Hydronium-Ion)}$$

Im $H_3O^{\oplus}$-Ion ist der Sauerstoff dreibindig. Auch das Hydronium-Ion wird, wie alle Ionen, durch weitere Wassermoleküle hydratisiert ($H_3O^{\oplus}_{aq}$). Bevorzugt treten drei Wassermoleküle hinzu, so dass ein $H_9O_4^{\oplus}$-Ion entsteht. Wir verwenden im Folgenden nur das $H_3O^{\oplus}$-Ion und lassen die weitere Hydratisierung zur Vereinfachung unberücksichtigt.

Säure: $H^{\oplus}$
Base: $OH^{\ominus}$

> **!** Nachfolgend werden alle Moleküle, Molekülteile oder Ionen, die in einem Dissoziationsgleichgewicht oder in einer Säure-Base-Reaktion Protonen abgeben, also nach Brönsted Säuren sind, durch rote Schrift markiert, die Basen entsprechend durch blaue Schrift.

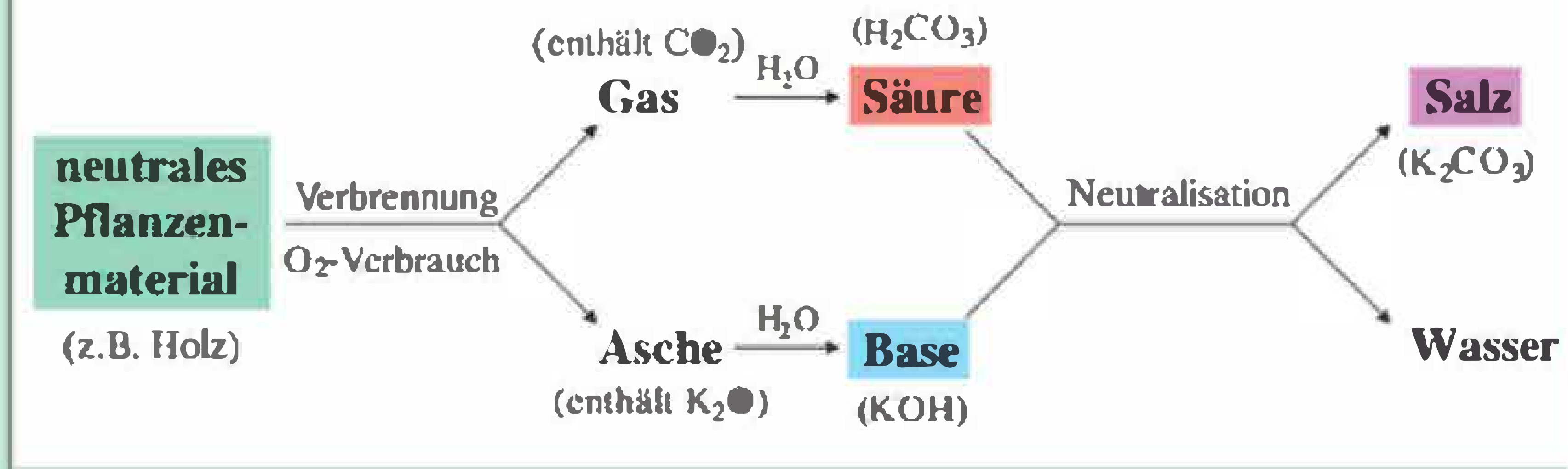
8



Gegensätzliche Qualitäten von Säuren und Basen

Die Beschreibung von Stoffumwandlungen auf der Basis von nachvollziehbaren Experimenten charakterisiert die Vorgehensweise in der Chemie. Durch eine Stoffumwandlung verändern sich die Stoffeigenschaften. Um hier Veränderungen und Unterschiede festzustellen, bedarf es der genauen Beobachtung und ggf. analytischer Nachweismethoden.

Bei der Verbrennung von Pflanzenmaterial (z.B. Holz) entsteht ein Gas, das u. a. *Kohlendioxid* (CO_2) enthält, zurück bleibt eine Asche, die u. a. aus *Dikaliumoxid* (K_2O) besteht. Leitet man das Gas in Wasser, so reagiert dieses sauer, weil sich *Kohlensäure* (H_2CO_3) bildet. Gibt man die Asche in Wasser, so reagiert dieses basisch, weil die Base *Kaliumhydroxid* (KOH) entstanden ist. Aus dem neutralen Holz sind bei der Verbrennung unter Verbrauch von *Luftsauerstoff* (O_2) Säure und Base freigesetzt worden und mit Wasser als Lösungsmittel in ihrer gegensätzlichen Qualität manifest geworden. Säure und Base tragen einen erneuten Verwandlungsimpuls in sich, wie das Experiment der Holzverbrennung im weiteren Verlauf zeigt.

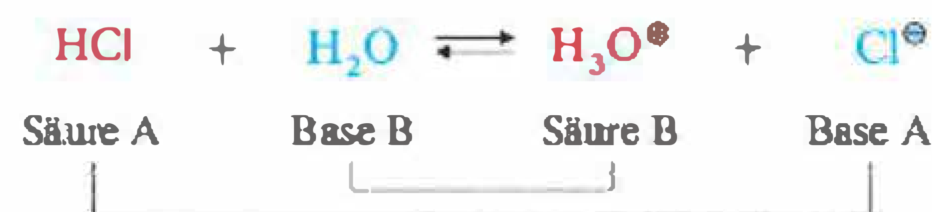


Führt man sie zusammen, erfolgt eine *Neutralisation*, bei der Salz (*Kaliumcarbonat*, K_2CO_3, Pottasche) und *Wasser* entstehen. Die Gegensätze werden aufgehoben, die typischen Eigenschaften von Säure und Base gehen verloren, das entstandene Salz birgt neue Qualitäten in sich und die Bausteine des Wassers haben sich zusammengefunden. Hier wird beispielhaft ein Verwandlungsprinzip der Materie sichtbar, wenn man auch die Qualität der Stoffe ins Auge fasst. Der beschriebene Prozess führt durch die Trennung in die Substanzgegensätze, aus denen sich Neues entwickeln kann. Solche Verwandlungsprinzipien der Materie wirken in der Chemie, beleben aber auch den Stoffwechsel des Menschen.

8.2 Konjugierte Säure-Base-Paare und Ampholyte

Die Dissoziation einer Säure oder Base in Wasser ist eine *Protonenübertragungs-Reaktion*. Sowohl Protonenaufnahme wie -abgabe sind *reversibel* und verlaufen sehr schnell, es stellen sich *Gleichgewichte* ein.

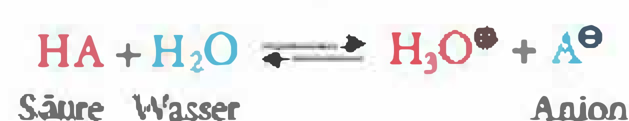
Beispiel Salzsäure:



konjugierte Säure-Base-Paare

Der eine Reaktionspartner (HCl) ist der *Protonendonator* (Säure A), der andere (H_2O) zwangsläufig der *Protonenakzeptor* (= Base B). Auf der rechten Seite der Gleichung ist das $H_3O^{\oplus}$-Ion die Säure, es kann bei der Rückreaktion ein Proton abgeben (= Säure B), und das $Cl^{\ominus}$-Ion entsprechend eine Base (= Base A). Man bezeichnet $Cl^{\ominus}$ auch als *konjugierte* Base der Säure HCl, entsprechend ist $H_3O^{\oplus}$ die *konjugierte* Säure der Base H_2O. $HCl/Cl^{\ominus}$ und $H_3O^{\oplus}/H_2O$ sind konjugierte (= korrespondierende, einander zugeordnete) Säure-Base-Paare (lat. *conjugere* = verbinden).

Es gilt für Säuren der allgemeinen Formel HA:

Dissoziationsgleichgewicht	Die zwei an der Reaktion beteiligten konjugierten Säure-Base-Paare
	

mehrprotonige Säuren

Es gibt Säuren (Tab. 8/1), die bei der Dissoziation in Wasser mehr als ein Proton abgeben können und entsprechend **zweiprotonig** (z. B. Schwefelsäure und Kohlensäure) oder **dreiprotonig** (z. B. Phosphorsäure) sind. Bei mehrprotonigen Säuren existieren mehrere Dissoziationsstufen, die man nacheinander formuliert.

In der 1. Stufe ist Schwefelsäure die Säure und Hydrogensulfat die konjugierte Base. In der 2. Stufe ist Hydrogensulfat die Säure und Sulfat die konjugierte Base. Das Hydrogensulfat kann also sowohl Säure als auch Base sein.

Beispiel Schwefelsäure:

1. Stufe $H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$

Säure A, Base B, Säure B, Base A

2. Stufe $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$

Säure A, Base B, Säure B, Base A

konjugierte Säure-Base-Paare:

H_2SO_4/HSO_4^- und H_3O^+/H_2O

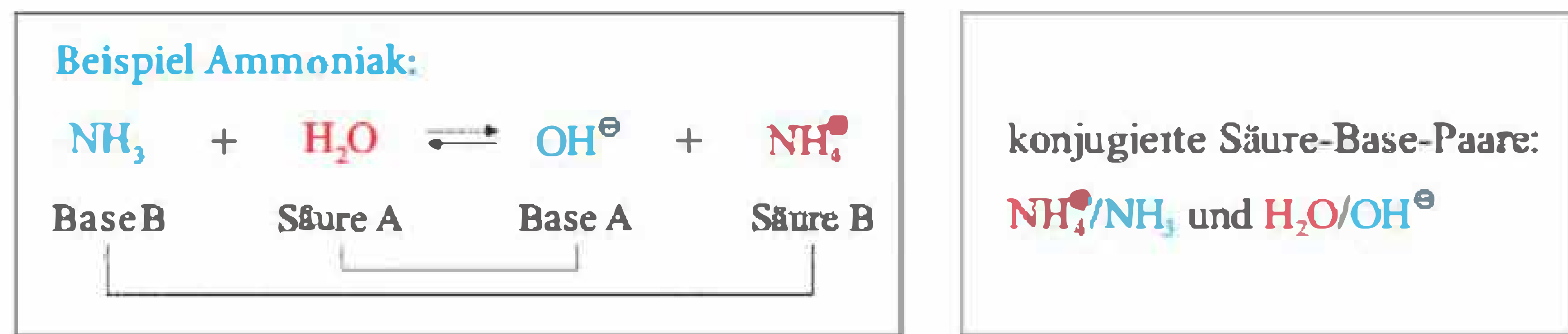
konjugierte Säure-Base-Paare:

HSO_4^-/SO_4^{2-} und H_3O^+/H_2O

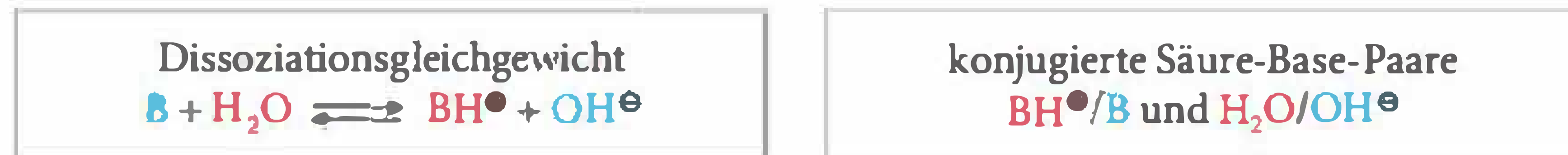
Tab. 8/1 Namen und Formeln wichtiger Säuren und ihrer Anionen.

Säure	Summenformel	Strukturformel	Protonigkeit	Anionen	
Chlorwasserstoff (Salzsäure)	HCl	H–Cl	einprotonig	Cl^-	Chlorid
Salpetersäure	HNO_3	$O=N^+(–OH)–O^-$		NO_3^-	Nitrat
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	$H_3C–COOH$		$H_3C–COO^-$	Acetat
Blausäure	HCN	H–C≡N		CN^-	Cyanid
Schwefelsäure	H_2SO_4	HO–S(=O)(=O)–OH	zweiprotonig	HSO_4^- SO_4^{2-}	Hydrogensulfat Sulfat
Schwefelwasserstoff	H_2S	H–S–H		HS^- S^{2-}	Hydrogensulfid Sulfid
Kohlensäure	H_2CO_3	HO–C(=O)–OH		HCO_3^- CO_3^{2-}	Hydrogencarbonat Carbonat
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	COOH–COOH		COO^-–COO^-	Oxalat
Phosphorsäure	H_3PO_4	HO–P(=O)(–OH)–OH	dreiprotonig	$H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-} PO_4^{3-}	Dihydrogenphosphat (primäres Phosphat) Hydrogenphosphat (sekundäres Phosphat) Phosphat (tertiäres Phosphat)

Bei der Dissoziation von Säuren in Wasser reagiert das Wasser als Base, in Gegenwart der Base Ammoniak jedoch als Säure entsprechend dem bekannten Dissoziationsgleichgewicht.



Für Basen der allg. Formel B, wobei B mind. ein freies Elektronenpaar besitzen muss, gilt:



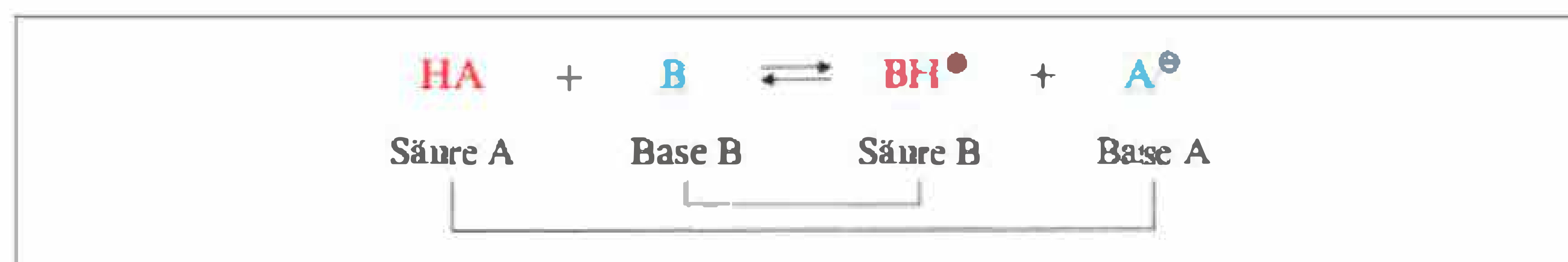
Alle Säureanionen, die durch Aufnahme von Protonen wieder zur Säure werden, sind Basen. Auch die Alkali- und Erdalkalioxide (z.B. K_2O), bei denen $O^{2\ominus}$ die Base ist und durch Aufnahme eines Protons aus dem Wasser zu $OH^{\ominus}$ wird, sind Basen. Hierbei handelt es sich nicht um eine Dissoziation des Oxids, sondern um eine Reaktion des Oxids mit dem Wasser, das ein Proton abgibt.



Die basischen Alkali- und Erdalkalihydroxide lassen sich auch in fester Form isolieren. Sie dissoziieren in Wasser wie folgt. Die eigentliche Base ist hier das $OH^{\ominus}$-Ion, das als Protonenakzeptor zur Verfügung steht.



Die Brönsted-Definition gilt nicht nur für wässrige Lösungen, sondern allg. für Säure-Base-Reaktionen. Voraussetzung ist, dass die Säure Protonen an eine Base abgeben kann. Die Base hingegen muss mind. ein freies Elektronenpaar besitzen, an das sich ein Proton anlagern kann.



Ampholyte. Wir haben bei der Dissoziation von Säuren und Basen gesehen, dass Wasser gegenüber HCl als Base, gegenüber NH_3 als Säure reagiert: Es ist *amphoter*.

amphoter

Ampholyt

! Stoffe mit amphoteren Eigenschaften heißen Ampholyte. Sie können als Säure und als Base reagieren.

Wie das Wasser im Einzelfall reagiert, hängt vom Reaktionspartner ab. Stößt Wasser auf einen Stoff, der eine größere *Protonendonator-Stärke* als es selbst hat, reagiert es als Base. Gegenüber der Base Ammoniak überwiegt jedoch seine eigene Protonendonator-Stärke: Wasser reagiert als Säure. Wenn man die Richtung von Säure-Base-Reaktionen vorhersagen möchte, muss man die Protonendonator-Stärke messen.

! Beispiele für Ampholyte: H_2O, $HSO_4^{\ominus}$, $HS^{\ominus}$, $HCO_3^{\ominus}$, $H_2PO_4^{\ominus}$, $HPO_4^{2\ominus}$

8

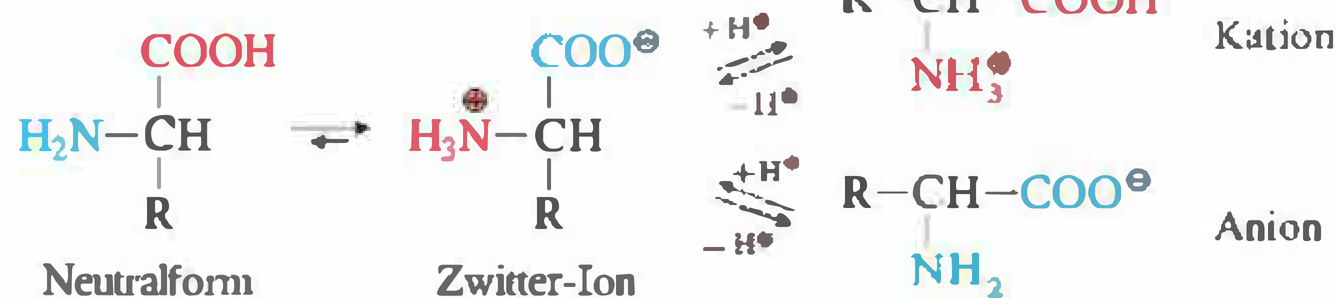
Beispiele. Der Ampholyt $H_2PO_4^{\ominus}$ kann als Base ein Proton aufnehmen, es entsteht H_2PO_4. Es kann aber auch ein Proton abgeben, also als Säure reagieren, es entsteht das zweifach negativ geladene Anion $HPO_4^{2\ominus}$.



Zwitter-Ion

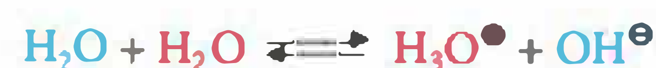
Eine besondere Gruppe amphoterer Verbindungen sind die Aminosäuren, die im selben Molekül die saure COOH-Gruppe und die basische NH_2-Gruppe enthalten. Aminosäuren liegen nicht in der Neutralform vor, in wässriger Lösung bildet sich durch Protonenübertragung überwiegend das Zwitter-Ion. Dieses ist der eigentliche *Ampholyt*. Das Zwitter-Ion kann Protonen aufnehmen und wird zum Kation, eine zweiprotonige Säure, oder es kann Protonen abgeben und wird so zum Anion (☛ Kap. 19).

Aminosäure (allgemeine Formel):
R = Organische Reste



8.3 Eigendissoziation des Wassers, pH-Wert

Wasser ist ein Ampholyt. In geringem, aber durchaus messbarem Umfang reagiert es in folgender Weise mit sich selbst:



Diese Eigendissoziation bewirkt eine geringe Leitfähigkeit, die auch bei reinem Wasser beobachtet wird und die auf die Anwesenheit der Ionen $H_3O^{\oplus}$ und $OH^{\ominus}$ zurückzuführen ist. Einzelne Wassermoleküle reagieren als Säure, andere als Base, wobei das Gleichgewicht der Reaktion sehr weit auf der linken Seite liegt. Das Massenwirkungsgesetz (MWG, ☛ Kap. 6.5.2) lautet:

$$K = \frac{[H_3O]^{\oplus} \cdot [OH]^{\ominus}}{[H_2O]^2}$$

In Worten: Das Produkt der Konzentrationen der Produkte (steht im Zähler) dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Edukte (steht im Nenner) ist konstant (K = Gleichgewichtskonstante).

Da Wasser im Überschuss vorliegt, ist seine Konzentration (1 L = 55,6 mol) bei einer geringen Eigendissoziation praktisch konstant. Deshalb kann dieser Wert mit der Gleichgewichtskonstanten K zusammengezogen werden.

$$K \cdot [H_2O]^2 = K_w = [H_3O^{\oplus}] \cdot [OH^{\ominus}] = 10^{-14}\ mol^2/L^2 \qquad \text{(bei 22 °C)}$$

Ionenprodukt des Wassers

Die neue Konstante K_w nennt man das Ionenprodukt des Wassers. Sie ist temperaturabhängig. In neutraler Lösung liegen $H_3O^{\oplus}$ und $OH^{\ominus}$ in gleicher Konzentration vor. Es gilt:

$[H_3O^{\oplus}] \cdot [OH^{\ominus}] = K_w = 10^{-14}\ mol^2/L^2$; daraus ergibt sich für die Konzentrationen:

$$[H_3O^{\oplus}] = [OH^{\ominus}] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}\ mol/L$$

In saurer Lösung überwiegt die Konzentration an $H_3O^{\oplus}$, in basischer die an $OH^{\ominus}$. Solange die Lösungen sehr verdünnt sind, gilt das Ionenprodukt des Wassers (K_w), d.h., wenn man $[H_3O^{\oplus}]$ kennt, lässt sich $[OH^{\ominus}]$ berechnen und umgekehrt.

Beispiel: $[OH^{\ominus}] = 10^{-5}$ mol/L. Es errechnet sich:

$$[H_3O]^{\oplus} \cdot 10^{-5} = 10^{-14}\ mol^2/L^2; \qquad [H_3O]^{\oplus} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}\ mol/L$$

Die Hydroniumionen-Konzentration $[H_3O^{\oplus}]$ oder $c(H_3O^{\oplus})$ wird in manchen Lehrbüchern auch als Wasserstoffionen-Konzentration ($[H^{\oplus}]$ oder $c(H^{\oplus})$) bezeichnet. Da in wässriger Lösung keine freien Protonen vorkommen, verwenden wir in diesem Buch durchgängig $[H_3O^{\oplus}]$.

Die Konzentration an Hydronium-Ionen ($H_3O^{\oplus}$) oder Hydroxid-Ionen ($OH^{\ominus}$) lässt sich bei allen verdünnten wässrigen Lösungen als Maß für die Acidität bzw. Basizität einer Lösung verwenden. Da es unübersichtlich ist, Zehnerpotenzen mit negativer Hochzahl zu multiplizieren oder zu dividieren, wurde der negative dekadische Logarithmus der Hydroniumionen-Konzentration als **pH-Wert** definiert (lat. *pondus hydrogenii*).

pH-Wert

> **!** **$pH = -\log_{10} [H_3O^{\oplus}] = -\lg [H_3O^{\oplus}]$;** Beispiel: $[H_3O^{\oplus}] = 10^{-4}$ mol/L; pH = 4.

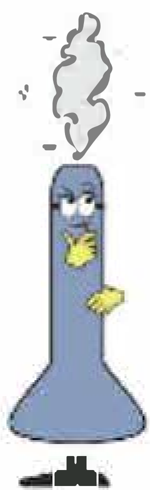
Dieser mathematische Trick ermöglicht es nun, einfache Zahlen zu addieren bzw. zu subtrahieren, wenn man quantitative Aussagen über die Acidität oder Basizität einer Lösung machen will und in analoger Weise den pOH-Wert definiert ($pOH = -\log_{10} [OH^{\ominus}]$).

pOH-Wert

Auf das Ionenprodukt des Wassers angewandt, ergibt sich:

> **!** $K_w = [H_3O^{\oplus}] \cdot [OH^{\ominus}] = 10^{-14}\ mol^2/L^2$; daraus folgt: pH + pOH = 14

In dem Rechenbeispiel weiter oben war $[OH^{\ominus}] = 10^{-5}$ mol/L vorgegeben, was nun pOH = 5 entspricht. Der pH-Wert ergibt sich wie folgt: pH = 14 – pOH = 14 – 5 = 9.



> **!** **Rechnen mit Logarithmen**
> Bei der Quantifizierung von Säure-Base-Reaktionen rechnet man mit *Logarithmen*. Der Logarithmus zur Basis 10 wird üblicherweise mit lg abgekürzt. Durch die Anwendung von Logarithmen *vereinfachen* sich die Rechenoperationen: Aus dem Produkt zweier Zahlen wird die Summe ihrer Logarithmen, aus dem Quotienten die Differenz der Logarithmen. Bei einer Potenz wird die Hochzahl mit dem Logarithmus der Basis multipliziert.
> Hier einige Umformungen:
>
> Produkt: $x \cdot y$; $\lg (x \cdot y) = \lg x + \lg y$ — Logarithmus-Anwendung
>
> Potenz: x^2; $\lg (x^2) = 2 \cdot \lg x$; — **Beispiel:** 10^{-2}; $\lg (10^{-2}) = -2 \cdot \lg 10 = -2$
>
> Quotient: $\frac{x}{y}$; $\lg (\frac{x}{y}) = \lg x - \lg y$ — **Beispiel:** 10^{-2}; $-\lg (10^{-2}) = 2 \cdot \lg 10 = 2$
>
> Umformung Quotient: $\frac{x}{y}$; $-\lg (\frac{x}{y}) = -(\lg x - \lg y) = \lg y - \lg x = \lg (\frac{y}{x})$

pH-Skala. Auf der Basis der Hydroniumionen-Konzentration lässt sich nun die gängige pH-Skala aufstellen, die von pH = 0 ($[H_3O^{\oplus}] = 10^0$ mol/L = 1 mol/L) bis pH = 14 ($[H_3O^{\oplus}] = 10^{-14}$ mol/L) reicht. Über das Ionenprodukt des Wassers kommt man zur gegenläufigen pOH-Skala (Tab. 8/2). Am Neutralpunkt (neutrale Lösungen) gilt: pH = pOH = 7. Durch die logarithmische Beziehung, die dem pH-Wert zugrunde liegt, bedeutet eine pH-Ände-

rung um 1,0, dass sich die Hydroniumionen-Konzentration um den Faktor 10 erhöht oder erniedrigt hat (Beispiel 1). Eine Konzentrationsänderung um den Faktor 2 (ausgehend von 10^{-7} mol/L) verändert den pH-Wert nur um 0,3 (Beispiel 2).

Tab. 8/2 pH- und pOH-Skalen.

$[H_3O^{\oplus}]$ in mol/L	pH-Wert		pOH-Wert	$[OH^{\ominus}]$ in mol/L
$10^0 = 1$	0		14	10^{-14}
		saure Lösungen		
10^{-4}	4		10	10^{-10}
10^{-7}	7	$[H_3O^{\oplus}] = [OH^{\ominus}]$	7	10^{-7}
10^{-10}	10		4	10^{-4}
		basische Lösungen		
10^{-14}	14		0	$10^0 = 1$

Beispiel 1: $[H_3O^{\oplus}] = 10^{-6}$ mol/L
pH $= 6$

Beispiel 2: $[H_3O^{\oplus}] = 2 \cdot 10^{-7}$ mol/L
pH $= -\lg 2 - \lg 10^{-7} = -0{,}3 + 7 = 6{,}7$

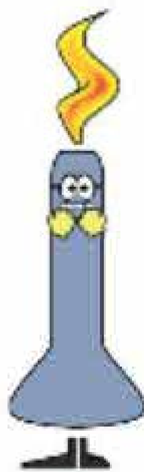
Auch negative pH-Werte haben real eine Bedeutung, und zwar sobald $[H_3O^{\oplus}] > 1$ mol/L wird.

Beispiel 3: $[H_3O^{\oplus}] = 10^2$ mol/L; pH $= -\lg 10^2 = -2 \cdot \lg 10 = -2$

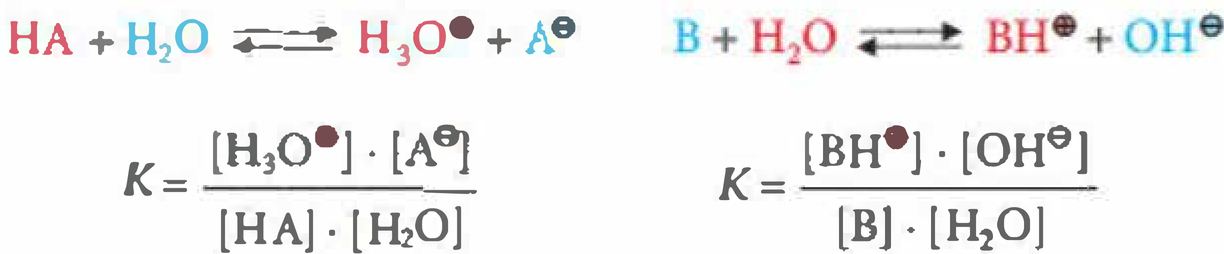
Aktivitätskoeffizient. Die quantitativen Aussagen in diesem Kapitel beziehen sich immer auf verdünnte Lösungen ($[H_3O^{\oplus}] < 10^{-1}$ mol/L). Bei konzentrierten Lösnngen ist $c(H_3O^{\oplus})$ durch die *Aktivitäten* $a(H_3O^{\oplus})$ zu ersetzen gemäß der Beziehung $a(H_3O^{\oplus}) = f \cdot c(H_3O^{\oplus})$, wobei für den *Aktivitätskoeffizienten* (f) gilt: $0 < f \leq 1$. Da wir hier nur verdünnte Lösungen betrachten, rechnen wir auch weiterhin nur mit den Konzentrationen. Aktivitätskoeffizienten kann man Tabellenwerken entnehmen.

8

8.4 Stärke von Säuren und Basen



Die *Protonendonator-Stärke* einer Säure dokumentiert sich in wässriger Lösung darin, wie vollständig die Protonenübertragung auf das Wasser abläuft. Bei Basen kommt es darauf an, wie stark diese Protonen, die vom Wasser kommen, binden. Um die Stärke einer Säure (HA) oder Base (B) zu definieren, wendet man das MWG (☞ Kap. 6.5.2) auf die jeweiligen Dissoziationsgleichgewichte an.



$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + A^{\ominus} \qquad B + H_2O \rightleftharpoons BH^{\oplus} + OH^{\ominus}$$

$$K = \frac{[H_3O^{\oplus}] \cdot [A^{\ominus}]}{[HA] \cdot [H_2O]} \qquad K = \frac{[BH^{\oplus}] \cdot [OH^{\ominus}]}{[B] \cdot [H_2O]}$$

Säurekonstante
Basenkonstante

Da sich die Konzentration an H_2O durch die Dissoziation in verdünnter Lösung kaum verändert, wird $[H_2O]$ in die Gleichgewichtskonstante einbezogen. Man erhält die Säurekonstante K_a bzw. die Basenkonstante K_b, jeweils mit der Einheit mol/L. Die Werte sind temperaturabhängig.

$$K_s = \frac{[H_3O^{\oplus}] \cdot [A^{\ominus}]}{[HA]} \qquad K_b = \frac{[BH^{\oplus}] \cdot [OH^{\ominus}]}{[B]}$$

K_s = Säurekonstante $\qquad$ K_b = Basenkonstante

Findet man für die Säurekonstante (K_s) einen *großen Wert*, so liegt das Dissoziationsgleichgewicht weit *rechts*, die Säure ist stark. Kleine Säurekonstanten (K_s-Werte) deuten auf eine schwache Säure hin. Bildet man den negativen dekadischen Logarithmus der K_s- und K_b-Werte, so ergibt sich:

pK_s-Wert, pK_b-Wert

$$pK_s = -\lg K_s \qquad pK_b = -\lg K_b$$

Der pK_s-Wert bzw. der pK_b-Wert ist das übliche Maß für die Stärke von Säuren und Basen. Die Werte sind temperaturabhängig. Wir fassen es für die Säuren nochmals zusammen.

! **Starke Säuren:** Sie dissoziieren in Wasser vollständig *(100%)* in $H_3O^{\oplus}$-Ionen und Säureanionen. Der pK_s-Wert ist klein oder negativ (Tab. 8/3).

! **Schwache Säuren:** Sie sind in Wasser nur wenig dissoziiert (Essigsäure z.B. < 1%). Der pK_s-Wert ist groß (Tab. 8/3).

Tab. 8/3 pK_s-Werte einiger Säure-Base-Paare bei 15 °C.

Säurecharakter	↑ Zunahme der Säurestärke	pK_s	Säure/konj. Base	
stark		– 6	$HCl/Cl^{\ominus}$	Chlorwasserstoff/Chlorid
		– 3	$H_2SO_4/HSO_4^{\ominus}$	Schwefelsäure/Hydrogensulfat
		– 1,7	$H_3O^{\oplus}/H_2O$	Hydronium-Ion/Wasser
		– 1,3	$HNO_3/NO_3^{\ominus}$	Salpetersäure/Nitrat
mittelstark		1,9	$HSO_4^{\ominus}/SO_4^{2\ominus}$	Hydrogensulfat/Sulfat
		2,0	$H_3PO_4/H_2PO_4^{\ominus}$	Phosphorsäure/Dihydrogenphosphat
schwach		4,8	$H_3CCOOH/H_3CCOO^{\ominus}$	Essigsäure/Acetat
		6,4	$CO_2/HCO_3^{\ominus}$	Kohlendioxid/Hydrogencarbonat
		7,1	$H_2S/SH^{\ominus}$	Schwefelwasserstoff/Hydrogensulfid
		7,2	$H_2PO_4^{\ominus}/HPO_4^{2\ominus}$	Dihydrogenphosphat/Hydrogenphosphat
sehr schwach		9,2	$NH_4^{\oplus}/NH_3$	Ammonium-Ion/Ammoniak
		9,4	$HCN/CN^{\ominus}$	Blausäure/Cyanid
		10,4	$HCO_3^{\ominus}/CO_3^{2\ominus}$	Hydrogencarbonat/Carbonat
		12,3	$HPO_4^{2\ominus}/PO_4^{3\ominus}$	Hydrogenphosphat/Phosphat
		15,7	$H_2O/OH^{\ominus}$	Wasser/Hydroxid-Ion

Anmerkungen zu Tabelle 8/3:

1. Die Säuren sind von oben nach unten in abnehmender Protonendonator-Stärke angeordnet. Mineralsäuren wie Salzsäure (HCl in Wasser) oder Schwefelsäure sind *wesentlich stärker* als z. B. Essigsäure oder Blausäure.
2. Starke Säuren reagieren mit Wasser praktisch vollständig zu $H_3O^{\oplus}$ und der konjugierten Base. $H_3O^{\oplus}$ ist in solchen Lösungen die eigentliche Säure, d. h., es gibt in Wasser keine stärkere Säure als $H_3O^{\oplus}$. Die pK_s-Werte für HCl und H_2SO_4 wurden in einem anderen Lösungsmittel bestimmt. Umgekehrt gibt es in Wasser keine stärkere Base als $OH^{\ominus}$. Wasser nivelliert bei starken Säuren bzw. Basen die Werte.



Säuren und Laugen rufen Verätzungen hervor
Konzentrierte Säuren und Basen rufen auf der Haut oder Schleimhaut *lokale Verätzungen* hervor. Die häufigsten Unfälle passieren mit Eisessig, Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Alkalilaugen und konzentrierter Ammoniaklösung. Die Verätzungen können zu *Nekrosen* und *Narben mit Keloidbildung* führen. Säuren bilden an den betroffenen Stellen *Ätzschorf*, eine sog. Koagulationsnekrose. Basen hingegen dringen in tiefere Hautschichten ein, verflüssigen das Gewebe und bilden eine Kolliquationsnekrose. Äußerliche Verätzungen mit Säuren und Basen (Haut, Augen) müssen sofort mit viel Wasser ausgiebig gespült werden. Die weitere Behandlung gleicht der bei Verbrennungen.

8.5 Berechnung von pH-Werten

8.5.1 Starke Säuren

Starke Säuren ($pK_s < -1$) sind in wässriger Lösung praktisch vollständig dissoziiert. Aus jedem Molekül einer Säure HA bildet sich ein Teil $H_3O^{\oplus}$ und ein Teil $A^{\ominus}$.



Starke Säure: $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + A^{\ominus}$

Die Konzentration an Hydronium-Ionen, die den pH-Wert bestimmt, ist genauso groß wie die Konzentration an Säure, die zu Beginn der Reaktion vorlag: $[H_3O^{\oplus}] = c(\text{Säure})$.

starke Säure/Base

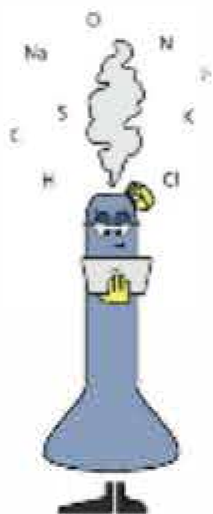


pH-Wert für starke Säuren und Basen:
$pH = -\lg c(\text{Sänre})$; $pOH = -\lg c(\text{Base})$; $pH = 14 - pOH$

Der pH-Wert der folgenden Lösungen berechnet sich wie folgt:

Beispiele:

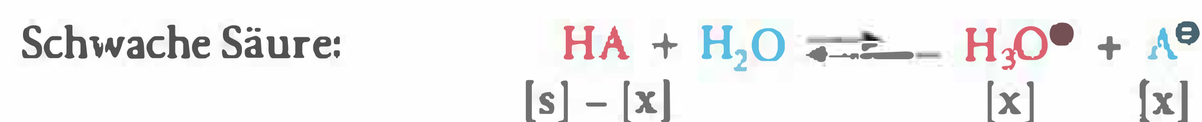
0,1 M Salzsäure:	$c(HCl) = 0{,}1$ mol/L;	$pH = -\lg 10^{-1} = 1$	
0,2 M Salzsäure:	$c(HCl) = 0{,}2$ mol/L;	$pH = -\lg 0{,}2 = 0{,}7$	
10^{-3} M Salzsäure:	$c(HCl) = 10^{-3}$ mol/L;	$pH = -\lg 10^{-3} = 3$	
0,1 M Natronlauge:	$c(NaOH) = 0{,}1$ mol/L;	$pOH = -\lg 10^{-1} = 1$;	$pH = 14 - 1 = 13$



Verdünnt man Salzsäure oder Natronlauge über 10^{-7} M (pH = 7) hinaus, dann greift beim weiteren Verdünnen die Eigendissoziation des Wassers: Einen pH-Wert *größer als 7* kann es beim Verdünnen einer Säure nicht geben, ebenso wenig kann beim Verdünnen einer Base der pH-Wert *kleiner als 7* werden. Mit anderen Worten: Für eine 10^{-9} M Salzsäure oder eine 10^{-8} M Natronlauge ergibt sich jeweils pH = 7.

8.5.2 Schwache Säuren

Schwache Säuren ($pK_s > 3{,}5$) sind in Wasser nicht vollständig dissoziiert, es überwiegt im Gleichgewicht der *undissoziierte Anteil*. Dies bedeutet, dass die Hydroniumionen-Konzentration im Vergleich zu einer gleich konzentrierten starken Säure *kleiner*, der pH-Wert entsprechend *größer* ist.



Schwache Säure: $\underset{[s]-[x]}{HA} + H_2O \rightleftharpoons \underset{[x]}{H_3O^{\oplus}} + \underset{[x]}{A^{\ominus}}$

[s] = c(Säure) = Konzentration an Säure zu Beginn der Reaktion
[x] = Konzentration des dissoziierten Anteils

Da aus jedem Molekül HA ein Teil $H_3O^{\oplus}$ und ein Teil $A^{\ominus}$ hervorgehen, sind deren Konzentrationen gleich. Um den dissoziierten Anteil [x] reduziert sich jedoch die Ausgangskonzentration [s], es bleibt [s] − [x].

Für die Säurekonstante K_s einer schwachen Säure ergibt sich:

$$K_s = \frac{[H_3O^{\oplus}] \cdot [A^{\ominus}]}{[HA]} = \frac{[x] \cdot [x]}{[s] - [x]} = \frac{[x]^2}{[s] - [x]} = \frac{[H_3O^{\oplus}]^2}{[s] - [x]}$$

Bei einer *schwachen Säure* verändert sich die Ausgangskonzentration so wenig, dass man die Änderung vernachlässigen kann: $[s] - [x] \approx [s]$.

Es folgt:

$$K_s = \frac{[H_3O^{\oplus}]^2}{[s]} = \frac{[H_3O^{\oplus}]^2}{c\,(\text{Säure})}; \qquad [H_3O^{\oplus}] = \sqrt{K_s \cdot c\,(\text{Säure})} = [K_s \cdot c\,(\text{Säure})]^{1/2}$$

Von dieser Gleichung wird der negative dekadische Logarithmus gebildet.

schwache Säure/Base



pH-Wert für schwache Säuren: $\text{pH} = \frac{1}{2}\,[\text{p}K_s - \lg c(\text{Säure})]$

pH-Wert für schwache Basen: $\text{pOH} = \frac{1}{2}\,[\text{p}K_b - \lg c(\text{Base})]$; $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

Beispiel 1: Welchen pH-Wert hat eine 0,1 M Essigsäure ($\text{p}K_s = 4{,}8$)?
Die Essigsäure hat eine Konzentration von 10^{-1} mol/L. Durch Einsetzen in die Gleichung für schwache Säuren ergibt sich:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\,(4{,}8 - \lg 10^{-1}) = \frac{1}{2}\,(4{,}8 + 1) = 2{,}9$$

Antwort: pH = 2,9

Beispiel 2: Welchen pH-Wert hat 0,01 M Ammoniaklösung ($\text{p}K_s = 9{,}2$)?
Da Ammoniak eine schwache Base ist, muss der angegebene $\text{p}K_s$-Wert in den $\text{p}K_b$-Wert umgerechnet werden: $\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_s = 14 - 9{,}2 = 4{,}8$.
Die Ammoniaklösung hat eine Konzentration von 10^{-2} mol/L.
Durch Einsetzen in die Gleichung ergibt sich:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}\,(4{,}8 - \lg 10^{-2}) = 3{,}4; \qquad \text{pH} = 14 - 3{,}4 = 10{,}6$$

Antwort: pH = 10,6

8

Säure-Base-Haushalt



Lebensmittel beeinflussen den Säure-Base-Haushalt
Bei Lebensmitteln entscheidet *nicht* der pH-Wert, den diese aufweisen, darüber, wie sie den *Säure-Base-Haushalt* des Menschen beeinflussen. Es kommt vielmehr darauf an, ob bei der Metabolisierung neben den üblichen Säuren des Stoffwechsels auch *Basenanteile* entstehen, die einer *Übersäuerung* vorbeugen. Man weiß heute, dass z. B. fast alle Gemüse, Obst, Milch und Kartoffeln in diesem Sinne *basenreich* sind. Auf der anderen Seite stehen Lebensmittel wie z. B. Fleisch, Wurst, Fisch, Getreideprodukte, Schokolade, Kaffee, Tee und Alkohol, die den Körper durch *Säurebildung* belasten und Auslöser für einige *chronische Erkrankungen* sein können (z. B. Nierensteine, Müdigkeit, Pilzinfektionen, Rheuma, Gicht). Die *Entmineralisierung* der Knochen droht, wenn ein ständiger Überschuss an Säuren im Gewebe fortlaufend abgefangen werden muss. Therapeutisch kommt z. B. eine *substituierende Infusionstherapie* oder eine spezielle *Diät* in Frage. Viel trinken und eine ausgewogene Ernährung sind wirkungsvolle Vorbeugemaßnahmen.

8.6 Messung von pH-Werten

Das Messen und Einstellen von pH-Werten ist in der Chemie, Biochemie und Medizin von großer Bedeutung. Die pH-Bereiche, die man bei einigen Nahrungsmitteln und Körperflüssigkeiten findet, sind in Tabelle 8/4 zusammengestellt.

Für die pH-Messung stehen zwei Methoden zur Verfügung:

1. Messung pH-abhängiger Potenziale mit Hilfe eines pH-Meters, das mit einer Glaselektrode oder einer pH-abhängigen Redoxelektrode verbunden ist (☞ Kap. 9.12.2).
2. Messung mit Hilfe von Indikatoren.

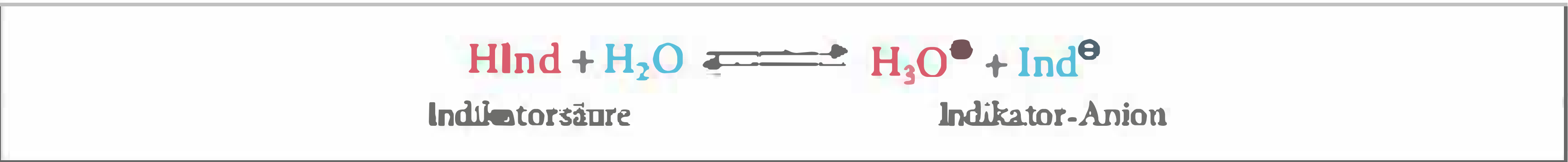
Tab. 8/4 pH-Bereiche in verschiedenen Nahrungsmitteln und Körperflüssigkeiten.*

Flüssigkeit	pH	Flüssigkeit	pH
0,1 M HCl	1	Speichel	6,4
Magensaft	0,8–1,5	Wasser	7,0
Zitronensaft	2,2–2,4	Gallensaft	7,0–7,2
Essig, Cola	2,4–3,4	Blut	7,37–7,43
Sauerkraut, Wein	3,8	Pankreassaft	7,7
Schweiß	4,0–6,8	Seifenlauge	8–10
Tomatensaft	4,0–4,4	Magnesiumhydroxid	9–10
Kaffee (schwarz)	5,0–5,1	0,1 M NH_3-Lösung	11,1
Urin	5,5–7,5	0,1 M NaOH	13
Milch	5,3–6,6		

* Die pH-Werte der Körperflüssigkeiten unterliegen natürlichen Schwankungen.

Indikator

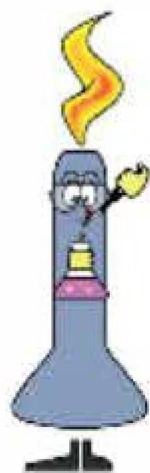
Indikatoren (HInd) sind schwache organische Säuren oder Basen, die ihre Farbe ändern, wenn sie durch zugegebene Säuren oder Basen protoniert oder deprotoniert werden.



$$\underset{\text{Indikatorsäure}}{HInd} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + \underset{\text{Indikator-Anion}}{Ind^{\ominus}}$$

Anwendung des MWG: $K_{Ind} = \frac{[H_3O^{\oplus}] \cdot [Ind^{\ominus}]}{[HInd]}$ (K_{Ind} ist die Dissoziationskonstante für die Indikatorsäure)

aufgelöst nach $[H_3O^{\oplus}]$: $[H_3O^{\oplus}] = K_{Ind} \cdot \frac{[HInd]}{[Ind^{\ominus}]}$



Daraus der negative dekadische Logarithmus:

$$pH = pK_{Ind} - \lg \frac{[HInd]}{[Ind^{\ominus}]}$$

Lackmus, ein Pflanzenfarbstoff, wird beispielsweise in Säuren rot und in Basen blau. Ist die Konzentration des roten Lackmus (= HInd) gleich der des blauen ($Ind^{\ominus}$), so gibt es eine Mischfarbe. In diesem Fall ist $pH = pK_{Ind}$, d. h., die Mischfarbe bildet sich bei einem pH-Wert, der vom pK_{Ind}-Wert des Indikators abhängt. pK_{Ind} bezeichnet man deshalb auch als *Umschlagspunkt*. Da Mischfarben mit dem Auge schlecht auszumachen sind, beschränkt man sich auf die optische Wahrnehmung der reinen Farben von HInd und $Ind^{\ominus}$. Jeder Indikator hat einen Umschlagsbereich, der sich wie folgt angeben lässt:

Indikator-Umschlagsbereich

! Umschlagsbereich von Indikatoren: $pH = pK_{Ind} \pm 1$

Der Grenzwert ±1 bedeutet, dass der Farbumschlag für das Auge erst dann deutlich ist, wenn die Konzentration von HInd 10-mal größer ist als für $Ind^{\ominus}$ und umgekehrt. In Ta-

belle 8/5 sind gebräuchliche Indikatoren aufgelistet. Man kann sich für bestimmte pH-Bereiche einen Indikator auswählen.

Tab. 8/5 Gebräuchliche pH-Indikatoren.

Indikator	Umschlagsbereich (pH)	Farbe	
		im Sauren	im Basischen
Methylorange	3–5	rot	gelb
Methylrot	4–6	rot	gelb
Lackmus	5–7	rot	blau
Bromthymolblau	6–8	gelb	blau
Phenolphthalein	8–10	farblos	rot
Thymolphthalein	9,4–10,6	farblos	blau

pH-Papier

Indikatorpapier. Mit einem einzelnen Indikator gelingt die pH-Bestimmung nur sehr ungenau. Die Farbänderung von Lackmus zeigt lediglich an, dass die Lösung bei Rotfärbung pH < 5 hat und bei Blaufärbung > 7. In der Praxis werden mit Indikatormischungen imprägnierte Papier- oder Plastikstreifen eingesetzt, die z. T. unterschiedliche Felder aufweisen. Diese Indikatorstreifen, die sog. *Universalindikatoren* enthalten, taucht man in die zu messende Lösung. Das Papier oder einzelne Felder auf dem Streifen nehmen eine Farbe entsprechend dem pH-Wert an, den man an Hand einer mitgelieferten Farbskala ablesen kann. Die Bestimmungen sind bei großem Messbereich des Indikatorpapiers (pH = 0 – 14) nur auf eine pH-Einheit genau, bei Spezialstreifen auf 0,3 pH-Einheiten. Verwendet wird dieses Verfahren z.B., um bei Körperflüssigkeiten (Tab. 8/4) und in chemischen oder biochemischen Reaktionslösungen eine ungefähre Vorstellung vom pH-Wert zu gewinnen.

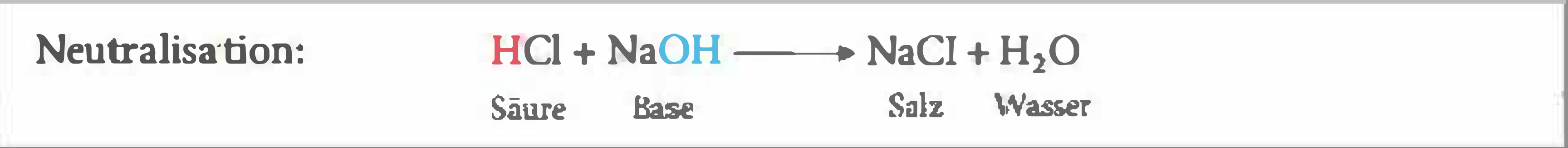


Pflanzenfarbstoffe als Indikatoren
Viele Pflanzenfarbstoffe sind pH-Indikatoren (Lackmus, Kornblume, Rotkohl). Der Farbstoff der Kornblume (Anthocyanidin) ist nur in alkalischem Milieu blau. Er ist jedoch auch in den Blütenblättern der Rosen enthalten. Da dort ein saures Milieu herrscht, sind rote Farben für Rosen typisch. Da der pH-Wert in den Blütenblättern äußerlich, d. h. über den pH-Wert im Boden, nicht beeinflussbar ist, gibt es keine roten Kornblumen und keine blauen Rosen, es sei denn, man verändert die Pflanzen genetisch in ihren Eigenschaften.

8.7 Neutralisation

Neutralisation

Bei der Reaktion äquimolarer Mengen *Salzsäure* und *Natronlauge* heben sich deren Säure-Base-Eigenschaften auf. Die Protonen der Säure werden von der Base aufgenommen. Den Vorgang bezeichnet man als Neutralisation.



Neutralisation: $\underset{\text{Säure}}{HCl} + \underset{\text{Base}}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{Salz}}{NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$

Da die Reaktion in Wasser abläuft, lässt sich auch die Ionengleichung formulieren:



$$H_3O^{\oplus} + Cl^{\ominus} + Na^{\oplus} + OH^{\ominus} \longrightarrow Na^{\oplus} + Cl^{\ominus} + 2\,H_2O$$

Aus dem Anion der Säure und dem Kation der Base entsteht formal *Kochsalz*, dessen Ionen in Wasser dissoziiert und hydratisiert vorliegen. Hieran hat sich während der Neutralisation nichts geändert. Erst wenn man das Wasser verdampft, bleibt das feste Salz zurück.

Die eigentliche Neutralisation, die das Zusammenführen von Säuren und Basen beschreibt, besteht darin, dass Hydronium-Ionen und Hydroxid-Ionen zu weitgehend undissoziiertem, neutralem Wasser zusammentreten.



Neutralisations-enthalpie

! Bei der Neutralisation wird *Wärme* frei (**Neutralisationsenthalpie**). Der Entbalpiewert ist **unabhängig** davon, ob man eine starke oder schwache Säure mit Hydroxidlösung neutralisiert. Die messbare Erwärmung der Neutralisationslösung ist jedoch unterschiedlich.

Magensäure

Allzu viel ist ungesund
Die Magendrüsen bilden pro Tag etwa 2–3 L *Magensaft*, eine nahezu blutisotone Salzsäure mit einem pH-Wert von 0,8–1,5. Die Salzsäure bereitet die Nahrungseiweiße für die Verdauung vor. Ihre Freisetzung ist ein metabolisches Meisterstück, weil ungewöhnlich hohe Konzentrationsgradienten entstehen. *Protonen* werden von den Magenwandzellen unter Energieverbrauch (Spaltung von ATP) nach außen gepumpt. Durch elektrostatische Anziehung folgen *$Cl^{\ominus}$-Ionen* unter Nutzung von $Cl^{\ominus}$-Kanälen. Entsprechend aufwändig ist die Regulation dieser Prozesse. Durch *Stress, Ernährungseinflüsse oder Infektion* mit *Helicobacter pylori* kann es zu einer Übersäuerung des Magens *(Sodbrennen, Gastritis)* kommen.

Antazida sind basische Substanzen, die die Magensäure neutralisieren und/oder adsorbieren. Verwendung finden *Magnesium-* und *Aluminiumhydroxid, Calciumcarbonat* oder *Magnesium-Aluminium-Silikathydrat*, das zugleich neutralisiert und adsorbiert. Der Einsatz von *Natriumhydrogencarbonat* ist wegen erheblicher Nebenwirkungen kontraindiziert, auch bei Aluminiumverbindungen gibt es heute erhebliche Bedenken. Andere Arzneimittel hemmen die Salzsäurebildung. Allen Präparaten gemeinsam ist, dass sie nur symptomatisch wirken, d. h. die Ursache für die Übersäuerung nicht beseitigen.

8.8 pH-Wert von Salzlösungen

Fügt man äquimolare Mengen Salzsäure und Natronlauge zusammen, hat die entstehende *Kochsalzlösung* am Ende einen pH-Wert von 7, sie reagiert *neutral*. Dies ist jedoch keine notwendige Bedingung für eine Neutralisationsreaktion. Eine Neutralisation kann auch zu sauren oder basischen Salzlösnngen führen, d. h., der Begriff ist im Hiublick auf den pH-Wert eigentlich irreführend.

! Salzlösungen, die aus der Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base entstanden sind, verhalten sich **neutral** (pH = 7).

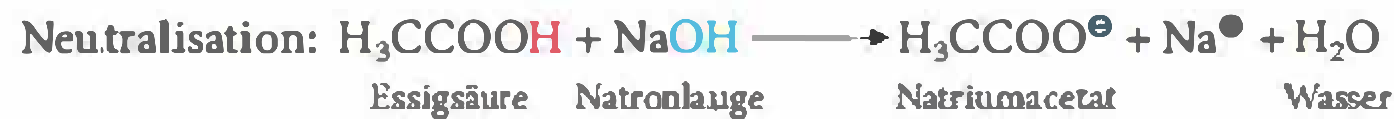
Von pH = 7 abweichende pH-Werte zeigen Salzlösungen, die entweder durch Umsetzung einer *schwachen Säure* mit einer *starken Base* entstanden sind oder beim Zusammenfügen einer *starken Säure* mit einer *schwachen Base* (Tab. 8/6).

Tab. 8/6 pH-Reaktion der wässrigen Lösung einiger Salze.

	Salz	pH-Reaktion	
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	sauer	pH < 7
Natriumchlorid	NaCl	neutral	pH = 7
Natriumbromid	NaBr	neutral	pH = 7
Natriumsulfat	Na_2SO_4	neutral	pH = 7
Natriumhydrogencarbonat	$NaHCO_3$	basisch	pH > 7
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	basisch	pH > 7
Natriumacetat	$H_3CCOONa$	basisch	pH > 7

Beispiel 1: Äquimolare Mengen Essigsäure und Natronlauge reagieren zu Natriumacetat und Wasser. Der pH-Wert der Lösung ist jedoch nicht neutral, sondern schwach alkalisch (pH > 7). Dies hängt damit zusammen, dass die Acetat-Ionen als *schwache Base* in gewissem Umfang mit *undissoziierter Essigsäure* im Gleichgewicht stehen, d. h., Acetat-Ionen übernehmen in geringem Umfang Protonen vom Wasser, dies führt zu einer Erhöhung der $OH^{\ominus}$-Konzentration gegenüber der für reines Wasser. Die hydratisierten $Na^{\oplus}$-Ionen der starken Base NaOH zeigen keine Reaktion mit dem Wasser.

Neutralisation



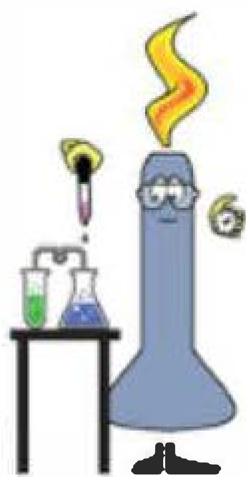
Neutralisation: $H_3CCOOH + NaOH \longrightarrow H_3CCOO^{\ominus} + Na^{\oplus} + H_2O$

Essigsäure, Natronlauge, Natriumacetat, Wasser



Gleichgewicht: $H_3C{-}COO^{\ominus} + H_2O \rightleftharpoons H_3C{-}COOH + OH^{\ominus}$

Beispiel 2: Äquimolare Mengen Salzsäure und wässrige Ammoniak-Lösung (Ammoniumhydroxid) reagieren zu *Ammoniumchlorid* (NH_4Cl) und Wasser. Der pH-Wert dieser Salzlösung ist nicht neutral, sondern schwach sauer (pH < 7). Die hydratisierten $Cl^{\ominus}$-Ionen geben mit dem Wasser keine Protonenübertragungsreaktion, während $NH_4^{\oplus}$ als schwache Säure mit Wasser ein Gleichgewicht mit einem deutlichen Anteil an $H_3O^{\oplus}$ bildet.





Neutralisation: $HCl + NH_4OH \longrightarrow NH_4^{\oplus} + Cl^{\ominus} + H_2O$



Gleichgewicht mit H_2O: $NH_4^{\oplus} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + NH_3$

! Die exakte Definition für *Neutralisation* lautet: **Bei der Neutralisation werden äquivalente Mengen Säure und Base zur Reaktion gebracht.**

8.9 Säure-Base-Titration

8.9.1 Titrationskurven

! Die allmähliche Zugabe einer Base zu einer Säure *(Alkalimetrie)* oder umgekehrt einer Säure zu einer Base *(Azidimetrie)* bezeichnet man als **Titration.**

Titrationskurve

Titration einer starken Säure. Man versetzt 10 mL einer 0,1 M HCl (*starke Säure*: Anfangs-pH-Wert = 1) nacheinander mit jeweils 1 mL 0,1 M NaOH und bestimmt nach jeder Zugabe den pH-Wert. Trägt man die gefundenen Werte gegen das Volumen (mL) der zugegebenen NaOH graphisch auf, so erhält man eine Titrationskurve (Abb. 8/1). Am Anfang liegt überwiegend Salzsäure vor, die Zugabe von NaOH wirkt sich zunächst nur wenig auf den pH-Wert der Lösung aus. Wenn 90% der vorgelegten Säure verbraucht sind, ist der pH-Wert erst von 1 auf 2 angestiegen, bei 99% von 1 auf 3. Es folgt ein Bereich, in dem die Zugabe sehr kleiner Mengen der Basenlösung (z. B. ein Tropfen) einen großen „pH-Sprung" verursacht (senkrechter Kurvenast). Sind genau 10 mL 0,1 M NaOH verbraucht worden, hat man den Äquivalenzpunkt erreicht, der in unserem Beispiel bei pH = 7 liegt, also mit dem Neutralpunkt (definitionsgemäß bei pH 7) zusammenfällt. Bei weiterer Zugabe von Natronlauge bestimmt diese den pH-Wert der Lösung.

Äquivalenzpunkt
Neutralpunkt

Titration einer schwachen Säure. Wird eine *schwache Säure* (z. B. 10 mL 0,1 M Essigsäure, Anfangs-pH-Wert = 2,9) analog mit 0,1 M NaOH titriert, dann hat die Titrationskurve einen etwas anderen Verlauf (Abb. 8/2). Der Äquivalenzpunkt liegt im Bereich um pH = 9, fällt also *nicht* mit dem Neutralpunkt zusammen. Charakteristisch für schwache Säuren ist ferner, dass der „pH-Sprung" am Äquivalenzpunkt nicht so drastisch ausfällt.

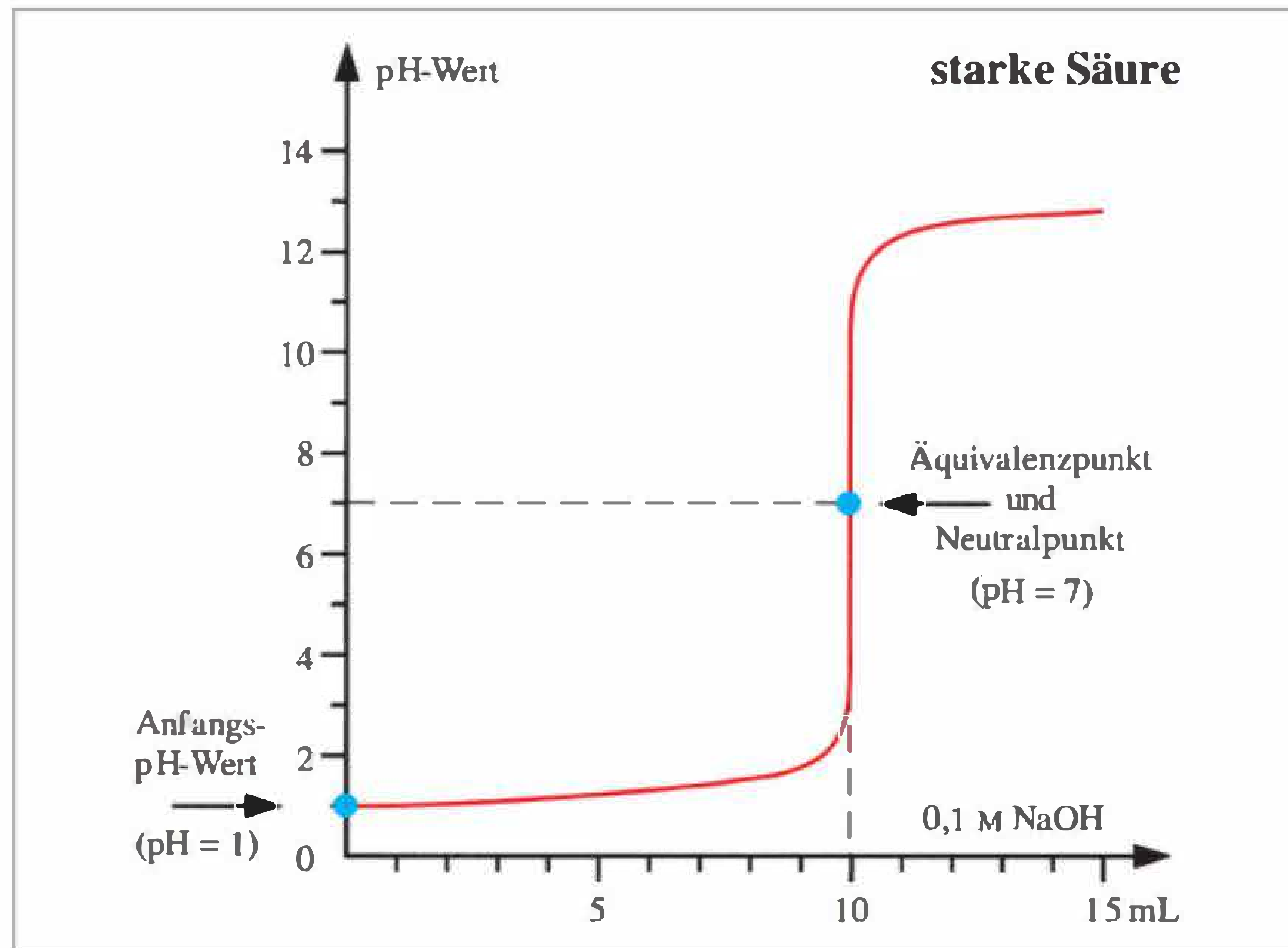


Abb. 8/1 Titrationskurve von Salzsäure (10 mL 0,1 M HCl mit 0,1 M NaOH).

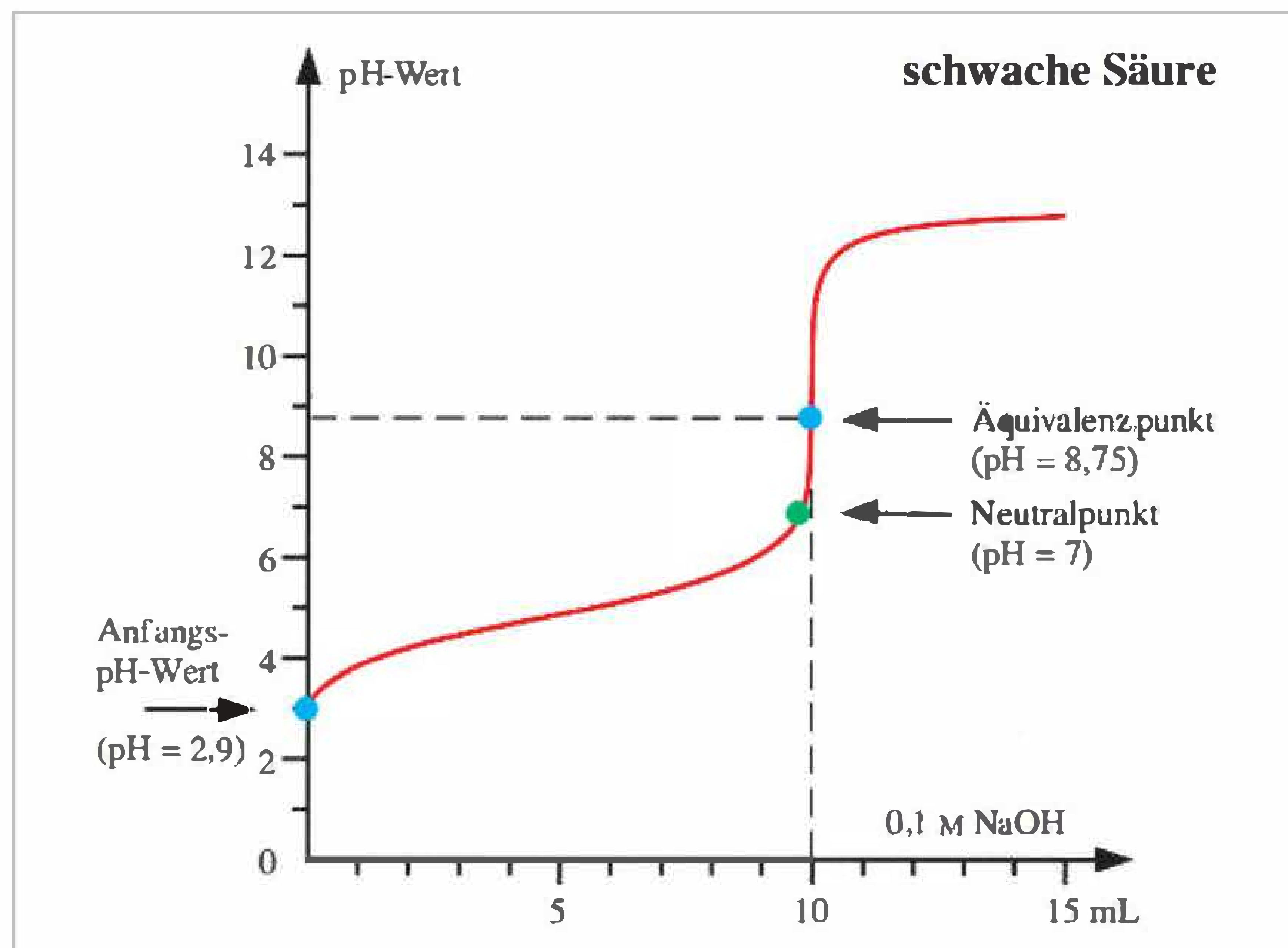


Abb. 8/2 Titrationskurve von Essigsäure (10 mL 0,1 M $H_3C{-}COOH$ mit 0,1 M NaOH).

In analoger Weise kann man natürlich auch eine schwache Base mit einer starken Säure titrieren, z.B. Ammoniumhydroxid (Ammoniak in Wasser) mit 0,1 M HCl. Die Titrationskurve beginnt dann im alkalischen Bereich, am Äquivalenzpunkt ist der pH-Wert < 7, liegt also im sauren pH-Bereich (☞ Kap. 8.8).

8.9.2 Gehaltsbestimmung durch Titration

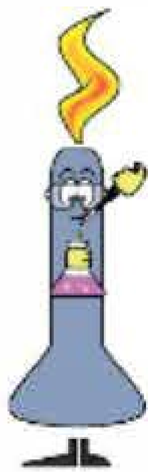
Titrationsmittel

Indikator

Bedeutung von Indikatoren. Die bei einer Titration zugegebene Säure oder Base bezeichnet man als Titrationsmittel, dessen Konzentration (z.B. in mol/L) bekannt sein muss. Wenn es gelingt, bei der ablaufenden Neutralisationsreaktion den Äquivalenzpunkt zu bestimmen, ist es möglich, aus der bis dahin verbrauchten Menge Titrationsmittel den Gehalt an Säure bzw. Base in einer vorgegebenen Lösung zu berechnen. Das Erreichen des Äquivalenzpunktes wird durch den Farbumschlag eines Indikators (Tab. 8/5) sichtbar gemacht. Bei der Auswahl des Indikators muss man beachten, dass sein *Umschlagsbereich* in dem pH-Bereich des senkrecht aufsteigenden Kurvenastes der Titrationskurve liegt. Für die Titration einer starken Säure (z.B. HCl Abb. 8/1) mit NaOH sind mehrere Indikatoren geeignet (z.B. *Methylorange*), bei der schwachen Säure Essigsäure (Abb. 8/2) kommt praktisch nur *Phenolphthalein* (Umschlagsbereich: pH 8,2–10) in Frage. Mit *Methylorange* (Umschlagsbereich: pH = 3–5) würde der Farbumschlag vor Erreichen des Äquivalenzpunktes eintreten, die Gehaltsbestimmung wäre fehlerhaft.

Titriert man die oben genannten Säuren (HCl oder Essigsäure) mit 0,1 M NaOH (Gehalt: 0,1 mol/L), dann braucht man bei der Titration lediglich das Volumen der zugegebenen Natronlauge zu messen und weiß zu jedem Zeitpunkt, welche Menge NaOH (in mol) verbraucht wurde.

Beispiel 1: Magensaft enthält *Salzsäure*.
Verbraucht eine vorgelegte Menge Magensaft mit unbekanntem HCl-Gehalt bis zum Äquivalenzpunkt 20 mL 0,1 M NaOH, dann wurden 0,02 L · 0,1 mol/L = 0,002 mol (= 2 mmol) NaOH hinzugefügt. Da Säure und Base in äquivalenten Mengen reagieren, lagen folglich auch 0,002 mol (= 2 mmol) HCl in der Magensaftprobe vor.



Will man darüber hinaus wissen, wie viel mg HCl dies sind, benötigt man die Molmasse von HCl (36,5 g/mol). Für 2 mmol HCl errechnen sich 2 mmol · 36,5 mg/mmol = 73 mg HCl.

Beispiel 2: Die vorgegebene Lösung, deren Gehalt bestimmt werden soll, enthält jetzt *Schwefelsäure*, also eine zweiprotonige Säure. Für die quantitative Bestimmung muss man berücksichtigen, dass 1 mol H_2SO_4 in Wasser insgesamt 2 mol Hydronium-Ionen bildet. Werden bis zum Äquivalenzpunkt wiederum genau 20 mL 0,1 M NaOH verbraucht, dann müssen 2 mmol $H_3O^{\oplus}$-Ionen vorgelegen haben, die aus 1 mmol H_2SO_4 (Molmasse: 98 g/mol) entstanden sind. Die vorgegebene Lösung enthält somit 98 mg H_2SO_4.


$$H_2SO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Normallösungen. Bei mehrprotonigen Säuren bzw. mehrbasigen Hydroxiden verläuft eine Titration analog zu einprotonigen Säuren oder Basen. Lediglich bei der Berechnung des Gehalts einer Lösung an Säure bzw. Base muss man einen Faktor berücksichtigen, der der Zahl der abspaltbaren Protonen bzw. Hydroxid-Ionen entspricht, z.B. den Faktor 2 bei der Schwefelsäure (s.o.). Um dies nicht zu vergessen oder zu verwechseln, verwendet man auch sog. *Normallösungen* (Abk. N). Eine 1 N Schwefelsäure enthält in einem Liter so viel H_2SO_4, wie ihrer Äquivalentmasse in Gramm entspricht. Die Äquivalentmasse ist die Molmasse geteilt durch die Anzahl der abspaltbaren Protonen. Für Schwefelsäure gilt $\frac{98}{2}$ = 49 g. Der Gehalt dieser Lösung (49 g/L) entspricht der Äquivalentkonzentration (früher Normalität). Bei einprotonigen Säuren (z.B. HCl) haben molare und normale Lösungen denselben Gehalt. Gleiches gilt für 1 M oder 1 N NaOH. Der Vorteil der Normallösungen ist, dass gleiche Volumina gleich normaler Lösungen sich vollständig neutralisieren. Die Normallösungen für Säuren und Basen geraten jedoch zunehmend außer Gebrauch.

8.10 Pufferlösungen

Bedeutung für den Stoffwechsel. Betrag und Konstanz des pH-Wertes im Zytoplasma einer Zelle oder in anderen Körperflüssigkeiten wie z.B. dem Blut (pH = 7,4) sind lebenswichtig. Der pH-Wert beeinflusst z.B. die *Aktivität von Enzymen*, an deren Aufbau Amino-

säuren mit sauren und basischen Gruppen beteiligt sind (☞ Kap. 19). Im Stoffwechsel laufen viele Reaktionen ab, bei denen Protonen freigesetzt oder verbraucht werden. Dies birgt die Gefahr in sich, dass pH-Änderungen im jeweiligen Milieu eintreten. Zellflüssigkeiten müssen daher in der Lage sein, stoffwechselbedingte *pH-Stöße* abzufangen (= zu puffern).

8.10.1 Puffersubstanzen und ihre Wirkung

Pufferlösung

> **!** Pufferlösungen enthalten Stoffe *(= Puffersubstanzen)*, die dafür sorgen, dass sich bei Zugabe von Säuren oder Basen der pH-Wert einer Lösung nur *wenig* verändert.

Bei dieser Betrachtung spielen das Volumen und die Konzentration der Pufferlösung und die Menge an zugegebener Säure oder Base natürlich eine wichtige Rolle.

Geeignete Puffersubstanzen sind:

1. Das Gemisch aus einer schwachen Säure und der konjugierten Base dieser Säure (z.B. Essigsäure/Natriumacetat).
2. Das Gemisch aus einer schwachen Base und der konjugierten Säure dieser Base (z.B. Ammoniak/Ammoniumchlorid).

Acetat-Puffer

Beispiel: Ein äquimolarer 0,2 M Acetat-Puffer liegt vor, wenn in 1 L einer wässrigen Pufferlösung 0,1 mol Essigsäure und 0,1 mol Natriumacetat enthalten sind. Was passiert nun, wenn diese Lösung „pH-Stößen" ausgesetzt wird?

Wirken $H_3O^{\oplus}$-Ionen auf den Acetat-Puffer ein (Gleichung 1), dann übernimmt die Base Acetat die überschüssigen Protonen und bildet undissoziierte Essigsäure. Treten $OH^{\ominus}$-Ionen hinzu (Gleichung 2), entziehen diese der Essigsäure Protonen, es bilden sich Acetat-Ionen.



Gleichung 1 (Zugabe von Säure): $H_3O^{\oplus} + H_3CCOO^{\ominus} \rightleftharpoons H_3CCOOH + H_2O$



Gleichung 2 (Zugabe von Base): $OH^{\ominus} + H_3CCOOH \rightleftharpoons H_3CCOO^{\ominus} + H_2O$

In beiden Fällen entsteht neutrales Wasser, daneben entweder Essigsäure oder deren Anion, die beide ohnehin schon in der Lösung vorhanden sind. Die Zunahme der Konzentration des einen oder anderen Bestandteils in der Pufferlösung wirkt sich auf den pH-Wert jedoch nur wenig aus.

Was hier für den Acetat-Puffer ausgeführt wurde, gilt für alle Pufferlösungen. Man muss jeweils schauen, welcher Bestandteil in einem System Protonen aufnimmt und welcher Protonen abgibt.

8.10.2 Puffergleichung

Um die Pufferwirkung des Acetat-Puffers *quantitativ* zu erfassen, wenden wir das Massenwirkungsgesetz auf das Dissoziationsgleichgewicht der Essigsäure an (☞ Kap. 8.4 und 8.5).



$$H_3CCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3CCOO^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

$$K_s = \frac{[H_3O^{\oplus}] \cdot [H_3CCOO^{\ominus}]}{[H_3CCOOH]}; \qquad \text{umgestellt:} \qquad [H_3O^{\oplus}] = K_s \cdot \frac{[H_3CCOOH]}{[H_3CCOO^{\ominus}]}$$

Nach Bildung des negativen dekadischen Logarithmus erhält man:

$$pH = pK_s - \lg \frac{[H_3CCOOH]}{[H_3CCOO^{\ominus}]}; \qquad \text{umgestellt:} \qquad pH = pK_s + \lg \frac{[H_3CCOO^{\ominus}]}{[H_3CCOOH]}$$



Aus der Gleichung wird deutlich, dass der pH-Wert der Pufferlösung vom pK_s-Wert der Essigsäure *und* von dem Verhältnis der Konzentration der Puffersubstanzen (Essigsäure/Acetat) abhängt.

Die für den Acetat-Puffer abgeleitete Gleichung lässt sich analog für jedes andere Puffersystem ($HA/A^{\ominus}$) anwenden. Im Zähler des Quotienten steht die Brönsted-Base, im Nenner die konjugierte Brönsted-Säure des Systems. Daraus ergibt sich die Puffergleichung nach Henderson-Hasselbalch in folgender allgemeiner Form:

Puffergleichung

> **!** **Henderson-Hasselbalch-Gleichung:** $$pH = pK_s + \lg \frac{[\text{konjugierte Base}]}{[\text{Säure}]}$$

Liegen beim Acetat-Puffer (Essigsäure: $pK_s = 4{,}8$) konjugierte Base (= Acetat) und Säure (= Essigsäure) in gleicher Konzentration vor, so ist ihr Konzentrationsverhältnis gleich 1. Der Logarithmus von 1 ist gleich 0. In der Puffergleichung entfällt in diesem Fall der logarithmische Teil, es gilt $pH = pK_s = 4{,}8$. Ist das Konzentrationsverhältnis ungleich 1, bewirkt erst ein zehnfacher Überschuss des einen Partners über den anderen eine pH-Wert-Änderung um eine pH-Einheit.

> **!** Für äquimolare Pufferlösungen gilt: $pH = pK_s$

Die Puffergleichung, auf den Ammoniak-Puffer angewendet, lautet: $pH = 9{,}2 + \lg \frac{[NH_3]}{[NH_4^{\oplus}]}$.

Die konjugierte Base ist NH_3, die Säure entspricht $NH_4^{\oplus}$, das aus der zugesetzten Puffersubstanz NH_4Cl stammt.

8.10.3 Pufferkapazität

Verdünnt man einen 0,2 M Acetat-Puffer (pH = 4,8) mit Wasser um den Faktor 10, dann liegt ein 0,02 M Acetat-Puffer vor. Das Konzentrationsverhältnis der Puffersubstanzen hat sich nicht geändert, auch die verdünnte Pufferlösung besitzt pH = 4,8. In dem genannten Konzentrationsbereich gilt:

> **!** Der pH-Wert einer Pufferlösung bleibt beim Verdünnen konstant.

Was hat sich beim Verdünnen geändert?

Dazu betrachten wir jeweils 1 L der 0,2 M bzw. der 0,02 M Acetat-Pufferlösung und geben zu jeder 10 mL 1 M HCl, was 0,01 mol HCl entspricht (0,01 L · 1 mol/L = 0,01 mol). Da die Protonen der Salzsäure vom Acetat abgefangen werden (☞ Kap. 8.10.1), verringert sich dessen Konzentration um 0,01 mol. Entsprechend steigt die Konzentration der Essigsäure um 0,01 mol an.

Für die 0,2 M Acetat-Pufferlösung ergibt sich:

[Acetat] = 0,1 mol − 0,01 mol = 0,09 mol bzw. [Essigsäure] = 0,1 mol + 0,01 mol = 0,11 mol.

Setzt man diese Werte in die Puffergleichung ein, dann lässt sich der Einfluss der zugesetzten Salzsäure ausrechnen:

$$pH = pK_s + \lg \frac{[\text{Acetat}]}{[\text{Essigäure}]}; \qquad pH = 4{,}8 + \lg \frac{0{,}09}{0{,}11} = 4{,}8 + \lg 0{,}818 = 4{,}713$$

Der pH-Wert ändert sich somit nur sehr wenig (weniger als 0,1), die zugesetzte Salzsäure wird sehr gut gepuffert.

Bei der 0,02 M Acetat-Pufferlösung überführt die zugesetzte HCl das gesamte Acetat (0,01 mol) der Pufferlösung in Essigsäure, so dass am Ende eine ungefähr 0,02 M Essigsäure vorliegt, deren pH-Wert sich wie folgt errechnet:

$$pH = \frac{1}{2}\,(pK_s - \lg 0{,}02) = \frac{1}{2}\,(4{,}8 + 2 \cdot \lg 2) = 3{,}25$$

Mit anderen Worten: Diese Pufferlösimg konnte die zugeführte HCl nicht ahpuffern, die Pufferkapazität reichte nicht aus, die zugesetzte Säure hat den Puffer *„erschlagen"*.

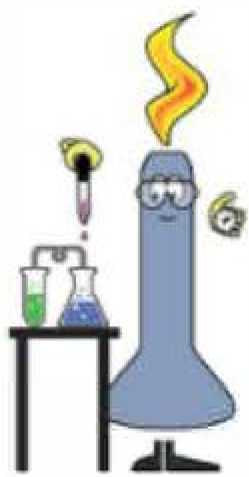
Pufferkapazität

! Gleiche Volumina verschieden konzentrierter Pufferlösungen unterscheiden sich in ihrer Pufferkapazität.

8.10.4 pH-Optimum und Pufferbereich

pH-Optimum

Die Puffereigenschaften einer Pufferlösung sind optimal, wenn der Anteil der Puffersubstanzen äquimolar ist, wenn also pH = pK_s gilt. An diesem sog. pH-Optimum ist die Pufferkapazität gegenüber Säuren oder Basen gleich groß. Entfernt man sich von diesem pH-Wert, bleibt die Pufferwirkung eine Weile erhalten, ist jedoch entweder gegenüber Säuren oder gegenüber Basen nicht mehr optimal.



! Das pH-Optimum einer Pufferlösung liegt bei pH = pK_s.
Der Einsatzbereich von Pufferlösungen liegt bei pH = $pK_s \pm 1$ (Pufferbereich).

In der Praxis muss man bei Pufferlösungen vorher wissen, welcher pH-Wert konstant gehalten werden soll. Dann kann man in Tabellenwerken nachsehen und anhand der pK_s-Werte von Säuren und Basen (Tab. 8/3) geeignete Puffersubstanzen auswählen. Die benötigte Pufferkapazität bestimmt die Konzentration und das Volumen der Pufferlösung.

Pufferbereich. In der Titrationskurve der Essigsäure (Abb. 8/3) sind der Äquivalenzpunkt am senkrechten Kurvenast und der Neutralpunkt markiert. Nach Zugabe von 0,5 Äquivalenten NaOH (5 mL) ist die Hälfte der vorgelegten Essigsäure in Natriumacetat umgewandelt worden, d. h., die Konzentration der beiden ist zu dem Zeitpunkt gleich ([Essigsäure] = [Natriumacetat]). Gemäß der Puffergleichung entspricht der pH-Wert dem pK_s-Wert (4,8) der Essigsäure. Wir sehen, dass die Titrationskurve in diesem Bereich

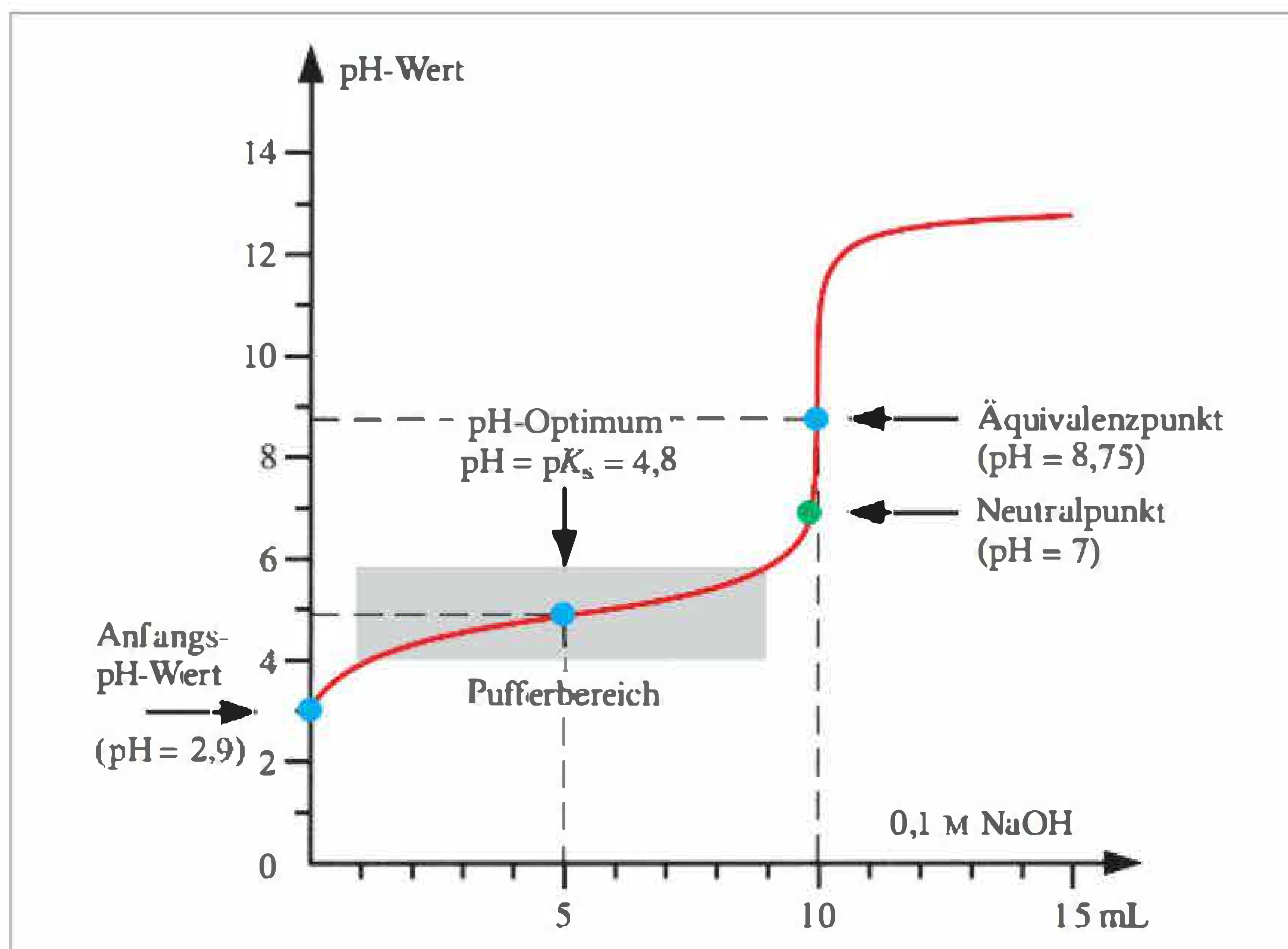
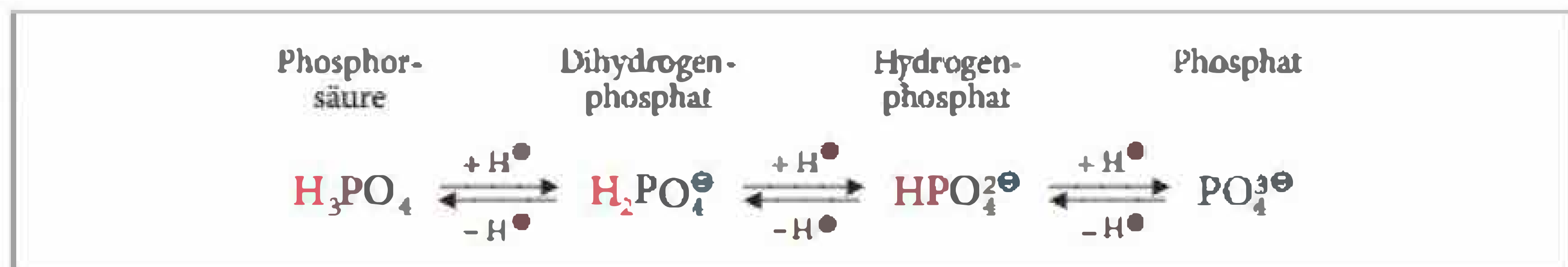


Abb. 8/3 Titrationskurve von 10 mL einer 0,1 M Essigsäure mit 0,1 M NaOH als Titrationsmittel (Markierung des Pufferbereichs).

flacher verläuft, d.h., bei Zugabe von NaOH ändert sich der pH-Wert der Lösung nur wenig. Genau dies zeichnet eine Pufferlösung aus. Man kann also ohne Mühe in der Titrationskurve den Pufferbereich ($pK_s \pm 1$) markieren. Titrationskurven lassen sich experimentell ermitteln, pK_s-Wert und Pufferbereich können daraus abgelesen werden.

8.10.5 Phosphat-Puffer

Für die dreiprotonige *Phosphorsäure* gibt es drei Dissoziationsstufen:



Phosphat-Puffer

Die Titrationskurve der Phosphorsäure (Abb. 8/4) zeigt in ihrem Verlauf die drei Dissoziationsstufen deutlich an. Nach Zugabe von jeweils einem Äquivalent NaOH erreicht man einen Äquivalenzpunkt (senkrechter Kurvenast). Bei $Ä_1$ ist das erste Proton der Phosphorsäure neutralisiert, bei $Ä_2$ das zweite, bei der 3. Stufe ist der Verlauf nicht mehr so ausgeprägt, weil man in den pH-Bereich des Titrationsmittels 0,1 M NaOH (pH = 13) hineinkommt.

Im Hinblick auf die Pufferbereiche der Phosphorsäure gilt, dass H_3PO_4 selbst schon eine mittelstarke Säure und $PO_4^{3\ominus}$ eine starke Base ist, d. h., die Titrationskurve ist im Anfangs- und Endbereich eher mit der von starken Säuren bzw. Basen vergleichbar (pK_s-Werte, Tab. 8/3). Man findet deshalb nach Zugabe von 0,5 bzw. 2,5 Äquivalenten NaOH keine ausgeprägten Wendepunkte, die für einen Pufferbereich typisch sind (senkrechte Pfeile in Abb. 8/4). Anders liegt der Fall nach Zugabe von 1,5 Äquivalenten NaOH ($pH = pK_{s2}$). Um den pH-Wert von 7,2 herum befindet sich ein typischer *Pufferbereich*. Somit lässt sich in der Praxis aus den Puffersubstanzen NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 ein Puffersystem aufbauen, dessen pH-Optimum (pH = 7,2) im pH-Bereich von Zellflüssigkeiten liegt. Das Anion des ersten Salzes ($H_2PO_4^{\ominus}$, Dihydrogenphosphat) stellt die Säure, das des zweiten Salzes ($HPO_4^{2\ominus}$, Hydrogenphosphat) die konjugierte Base.

Pufferbereich

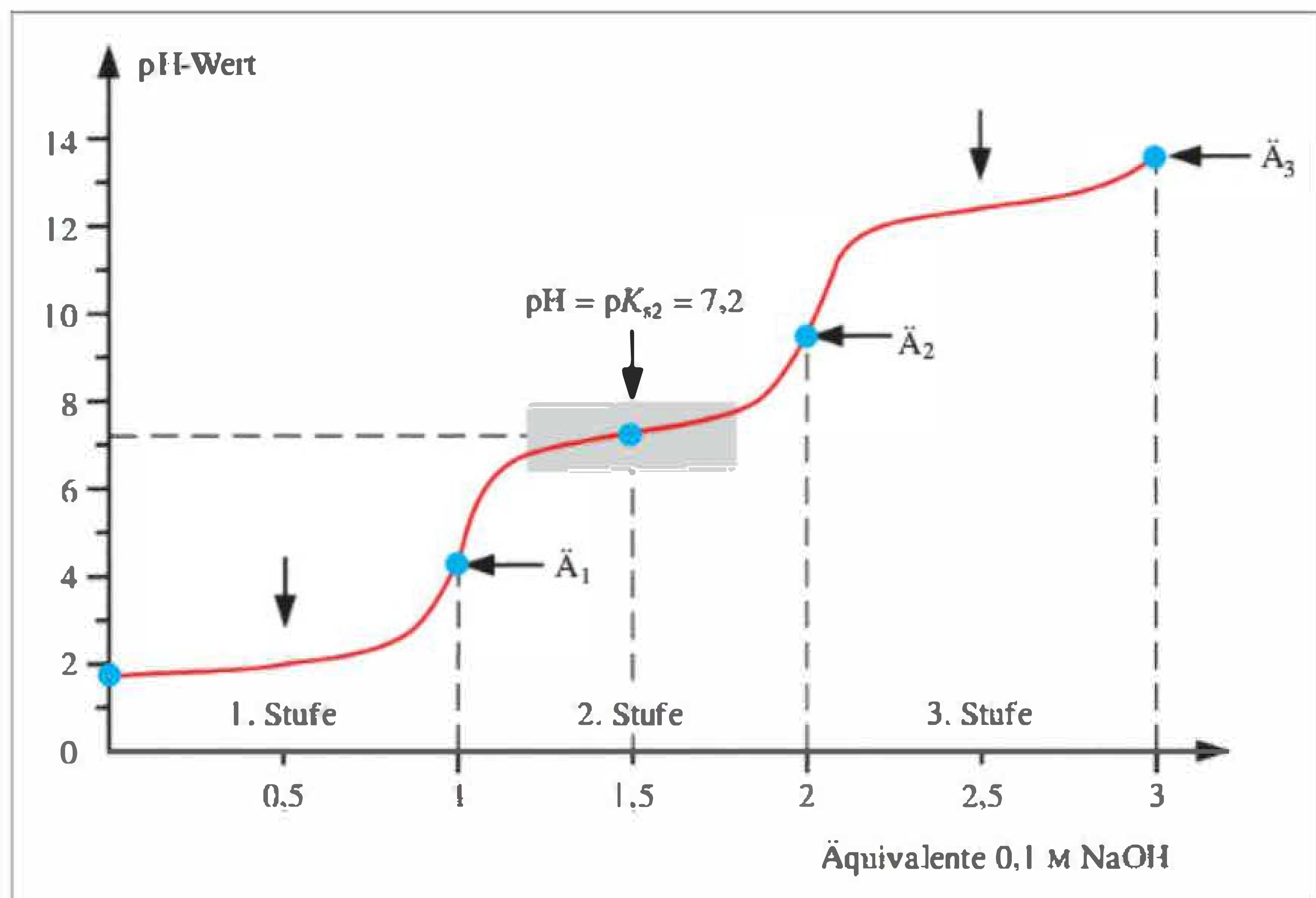


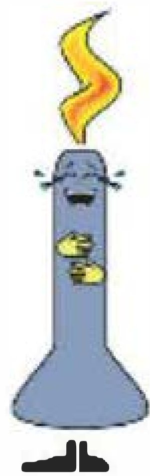
Abb. 8/4 Titrationskurve der Phosphorsäure (Ä = Äquivalenzpunkt).

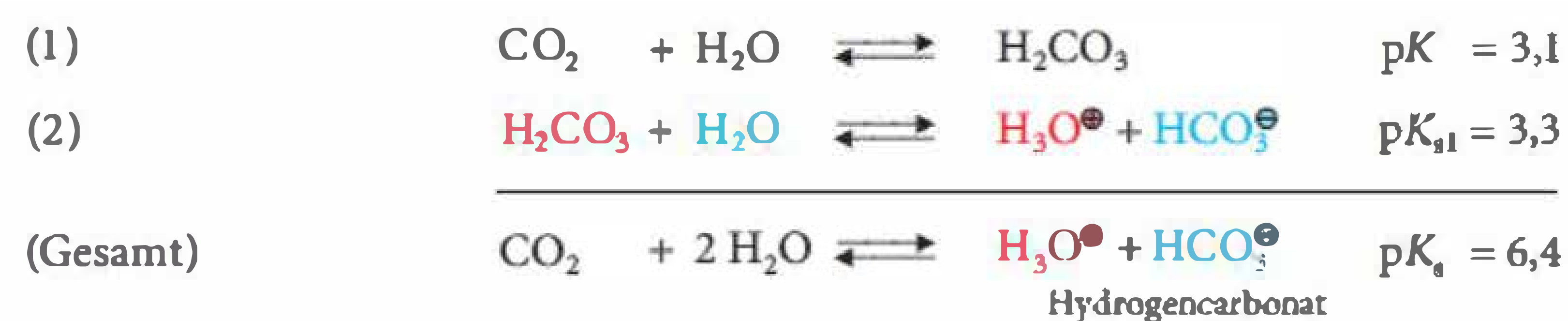
Puffergleichung des Phosphatpuffers: $pH = 7{,}2 + \lg \frac{[HPO_4^{2\ominus}]}{[H_2PO_4^{\ominus}]}$

Ein 0,1 M Natriumphosphat-Puffer (pH = 7,2) enthält in 1 L Pufferlösung je 0,05 mol Natrium-dihydrogenphosphat (primäres Natriumphosphat) und Dinatrium-hydrogenphosphat (= sekundäres Natriumphosphat).

8.10.6 Kohlensäure-Puffer

Das Gas Kohlendioxid (CO_2), das Endprodukt bei der Verbrennung organischer Verbindungen, löst sich recht gut in Wasser, das dann schwach sauer reagiert. In einer ersten Gleichgewichtsreaktion bildet sich die zweiprotonige Kohlensäure (H_2CO_3), die in einer zweiten Reaktion dissoziiert.





Der pK-Wert der ersten Reaktion zeigt an, dass das Gleichgewicht weit links liegt, d.h., CO_2 ist überwiegend physikalisch gelöst, es existieren nur wenige H_2CO_3-Moleküle. Die erste Reaktion ist mit der zweiten gekoppelt, man darf die Teilreaktionen zur Gesamtreaktion zusammenziehen und die pK-Werte addieren. Im Ergebnis erweist sich das CO_2/H_2O-System als schwache Säure (Tab. 8/3).

Kohlensäure-Puffer

Aus CO_2 und Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$) lässt sich ein Puffersystem mit einem pH-Optimum bei pH = 6,4 (25 °C) aufbauen. Man spricht hier vom Kohlensäure-Puffer.

Puffergleichung des Kohlensäurepuffers: $pH = 6{,}4 + \lg \frac{[HCO_3^{\ominus}]}{[CO_2]}$

Im Blut ist der Kohlensäure-Puffer daran beteiligt, den pH-Wert bei 7,4 konstant zu halten. Bei diesem pH-Wert beträgt das Konzentrationsverhältnis der Puffersubstanzen 10 : 1.

bei 25 °C: $\frac{[HCO_3^{\ominus}]}{[CO_2]} = \frac{10}{1}$; $pH = 6{,}4 + \lg \frac{10}{1} = 7{,}4$

pK_s-Werte sind temperaturabhängig. Bei Körpertemperatur (37 °C) beträgt der pK_s-Wert für dieses System statt 6,4 nur 6,1. Um den Blut-pH-Wert (7,4) zu erreichen, beträgt das Konzentrationsverhältnis der Puffersubstanzen:

bei 37 °C: $\frac{[HCO_3^{\ominus}]}{[CO_2]} = \frac{20}{1}$; $pH = 6{,}1 + \lg \frac{20}{1} = 7{,}4$

Es liegt also ein Überschuss an Hydrogencarbonat vor, und der Puffer wirkt bevorzugt gegen $H_3O^{\oplus}$-Ionen, die im Stoffwechsel reichlich entstehen. Da CO_2 ein Gas ist, hängt seine Konzentration vom Partialdruck (p_{CO_2}) ab (☞ Kap. 5.3). Das gebildete CO_2 wird in der Lunge mit der Atemluft abgegeben. Der Partialdruck und damit auch das Puffersystem werden durch die Atmung rasch und wirkungsvoll reguliert. Überschüssiges CO_2 kann abgeatmet werden. Dadurch werden letztendlich $H_3O^{\oplus}$-Ionen beseitigt. Die Einstellung des

Gleichgewichtes zwischen CO_2 und $HCO_3^{\ominus}$ wird durch das Enzym *Carboanhydrase* beschleunigt (☞ Kap. 10.6).

Offenes Puffersystem

Der Kohlensäure-Puffer ist ein „offenes Puffersystem", weil eine Komponente über die Gasphase entfernt werden kann. Auf der anderen Seite wird CO_2, ein Stoffwechsel-Endprodukt, von den Zellen im Austausch gegen Sauerstoff an das Blut abgegeben, so dass die Konzentrationen von $HCO_3^{\ominus}$ und CO_2 im Blut weitgehend konstant bleiben.

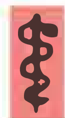


Blutpuffer



Pufferkapazität des Blutes

Der pH-Wert des Blutes beträgt pH = 7,4 mit einer natürlichen Schwankungsbreite von ± 0,03. Größere Schwankungen führen zu Krankheitsbildern, mehr als ± 0,3 sind letal. Im Blut sind drei Puffersysteme wirksam, deren Kapazität und Regulation eine Rolle spielen. Den Hauptanteil an der Pufferkapazität hat der Proteinpuffer, der im Wesentlichen durch das *Albumin* im Blutplasma und das *Hämoglobin* der Erythrozyten bestimmt wird. Das für die Regulation wichtigste System ist der Kohlensäure-Puffer ($CO_2/HCO_3^{\ominus}$). Er wird als offenes System über die Atmung geregelt. Einen dritten, kleineren Anteil bildet der Phosphat-Puffer. Die genannten Proteine liegen bei pH = 7,4 als Anionen vor (Proteinat), sind also Pufferbasen, ebenso wie Hydrogencarbonat, das die sog. *Alkalireserve* bildet. Es sind insbesondere die aus dem Stoffwechsel kommenden *Säureäquivalente*, denen der Blutpuffer gewachsen sein muss. Ist die Regulation gestört, kommt es rasch zu *metabolischen Azidosen* (pH < 7,37), z. B. bei *Diabetes mellitus*.



Im Notfall hilft eine Plastiktüte

Eine über den Bedarf hinaus gesteigerte Atemtätigkeit (Hyperventilation), ausgelöst z. B. durch Angst-, Schmerz- oder Erregungszustände, hat eine Senkung des CO_2-Partialdrucks in den *Lungenalveolen* und im *arteriellen Blut* unter den Normwert von 5,3 kPa zur Folge. Dies führt zu einem Anstieg des pH-Wertes im arteriellen Blut, was man als respiratorische Alkalose (pH > 7,43) bezeichnet. Symptome dafür sind z. B. Schwindel, Angstzustände und Muskelkrämpfe. Im akuten Fall kann durch *Vorhalten einer Plastiktüte* die Rückatmung von CO_2 erreicht und damit dem Patienten rasch geholfen werden.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Abkürzungen oder Beispiele angeben können:

Säure/Base-Definition (Brönsted) – starke Säure/Base – schwache Säure/Base – Dissoziation – Hydronium-Ion – Hydroxid-Ion – konjugiertes Säure-Base-Paar – mehrprotonige Säure – pH-Wert – pOH-Wert – pK_a-Wert – pK_b-Wert – Säurestärke – Neutralisation – pH-Papier – Neutralisationsenthalpie – Ampholyt – amphoter – Titrationskurve – Titrationsmittel – Äquivalenzpunkt – Neutralpunkt – Indikator – Indikator-Umschlagsbereich – Pufferlösung – Puffergleichung – pH-Optimum – Pufferkapazität – Pufferbereich – Acetat-Puffer – Phosphat-Puffer – Kohlensäure-Puffer.

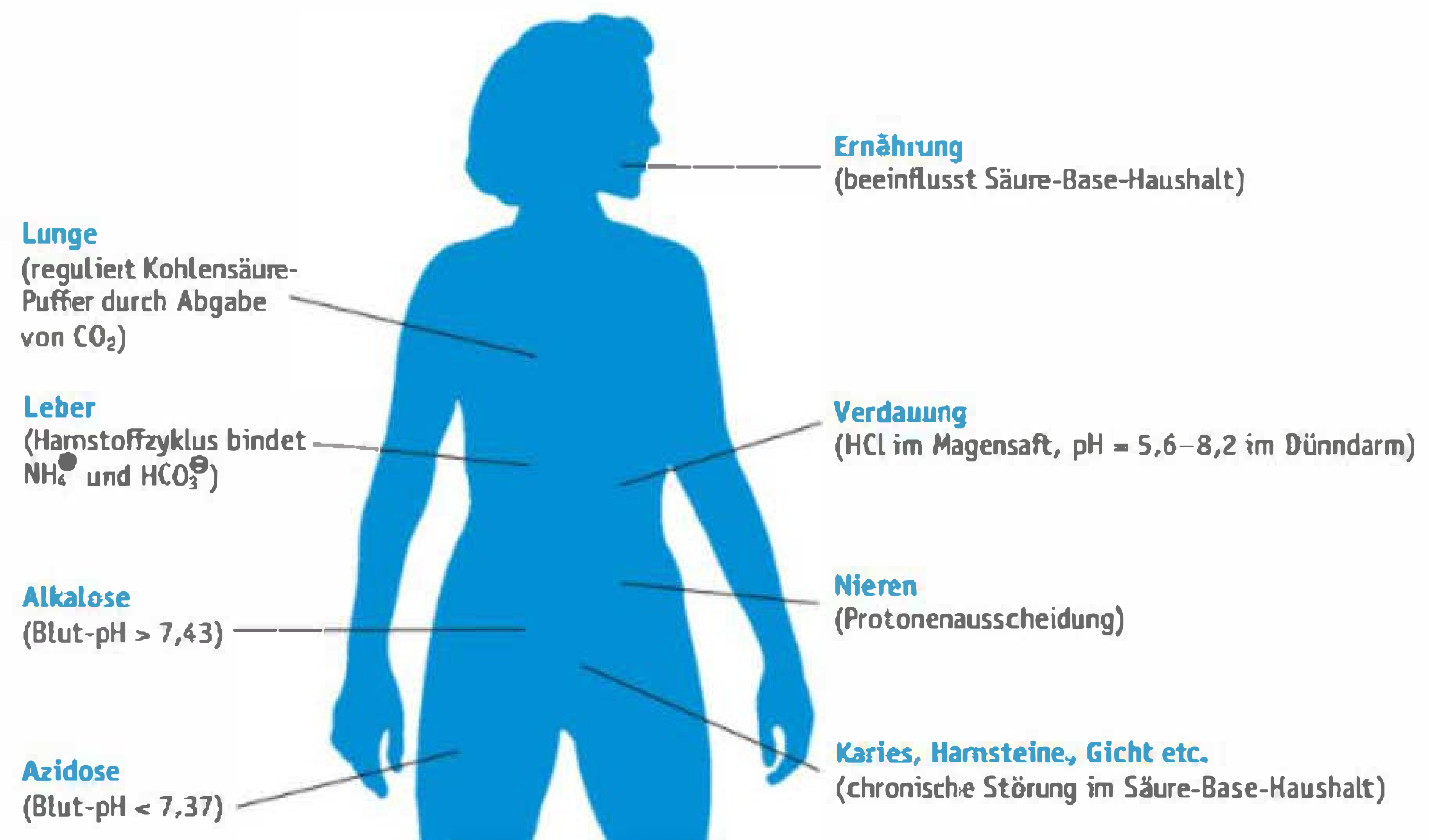
Aufgaben

1. Nennen Sie je zwei Beispiele für Brönsted-*Säuren* und -*Basen*!
2. Was versteht man unter „*Protonenübertragung*"?
3. Schreiben Sie die drei *Dissoziationsstufen* der *Phosphorsäure* auf und kennzeichnen Sie für jedes Dissoziationsgleichgewicht die *konjugierten Säure-Base-Paare*! Welche Gleichung gilt für die Säurekonstante K_{s2} der zweiten Dissoziationsstufe?
4. Nennen Sie drei *Ampholyte* und formulieren Sie deren Reaktion mit Säure und mit Base!
5. Was ist das *Ionenprodukt* des Wassers, welchen Wert hat es und wie lautet es bei Verwendung von pH und pOH?
6. Für eine wässrige Lösung findet man: $[H_3O^{\oplus}] = 10^{-5}$ mol/L. Welchen pH- bzw. pOH-Wert hat die Lösung?
7. Was bedeutet pH = 0? Nennen Sie eine Säure, mit der dieser Wert erreichbar ist!
8. Wie sind der pK_s- bzw. pK_b-Wert beim $NH_4^{\oplus}/NH_3$ definiert? Wie hängen sie zusammen?
9. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Na_2S mit HCl bzw. KCN mit H_2SO_4 an! Benennen Sie die Edukte und Produkte. Warum laufen die Reaktionen ab?
10. Welches ist die konjugierte Säure von a) H_2O, b) $HCO_3^{\ominus}$, c) $H_2PO_4^{\ominus}$?
11. Rechenaufgaben:
    a) Welchen *pH-Wert* haben 0,01 M HCl bzw. 0,05 M H_2SO_4?
    b) Wie viel *molar* ist eine *Salzsäure* mit pH = 4 bzw. eine *Natronlauge* mit pH = 12?
    c) Welchen *pH-Wert* hat 0,1 M *Ameisensäure* (HCOOH, pK_s = 3,8) bzw. eine 0,1 M *Ammoniaklösung* (pK_b = 4,8)?
    d) Wie viel *molar* ist eine *Essigsäure* mit pH = 3,4 (pK_s = 4,8)?
12. Was ist ein *Indikator*? Wie ist sein *Umschlagsbereich* definiert? Nennen Sie ein Beispiel!
13. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die vollständige *Neutralisation* von Phosphorsäure mit Kaliumhydroxid!
14. Bei der *Neutralisation* von 1 M HCl mit 1 M NaOH *erwärmt* sich die Lösung fühl- und messbar. Nimmt man statt HCl 1 M Essigsäure, ist die Erwärmung sehr gering. Begründen Sie den Unterschied!
15. Warum reagiert die wässrige Lösung von *Kaliumcarbonat* basisch?
16. Worin unterscheiden sich die *Titrationskurven* von Salzsäure und Essigsäure, wenn mit einer starken Base (z.B. NaOH) titriert wird?
17. Welche Konzentration haben 25 mL *Salpetersäure* (HNO_3), wenn für die Neutralisation 32 mL einer 0,018 M KOH-Lösung verbraucht wurden?
18. Sie titrieren 100 mL 0,1 M *Ammoniaklösung* mit 0,1 M *Salzsäure*. Welchen pH-Wert hat die Lösung nach Zugabe von 20 mL, 50 mL und 100 mL Salzsäure?
19. Wenn Sie eine 0,1 M Pufferlösung (pH = 5,6) um den Faktor 10 verdünnen, wie groß ist dann der pH-Wert?
20. In 1 L eines *Acetat-Puffers* liegen 0,1 mol Natriumacetat und 0,5 mol Essigsäure (pK_s = 4,8) vor. Wie viel *molar* ist der Puffer? Welchen *pH-Wert* hat dieser Puffer? Welchen pH-Wert hat dieser Puffer nach Zugabe von 40 mL 0,1 M NaOH?
21. Bei einem *Ammoniak-Puffer* (pK_b = 4,8) beträgt das Konzentrationsverhältnis von Ammoniak zu Ammoniumchlorid 1 : 10. Welchen *pH-Wert* hat die Lösung?
22. Die zweite Dissoziationsstufe der Phosphorsäure (pK_{s2} = 7,2) erlaubt den Aufbau eines Puffersystems. Was müssen Sie tun, um 1 L eines 0,2 M äquimolaren Puffers zu erhalten?
23. Welche Puffersysteme enthält das Blut? Welcher pH-Wert muss wie genau konstant gehalten werden?
24. Sie benötigen einen etwa 0,2 M Puffer bei pH = 6,9. Welche *Puffersubstanzen* würden Sie nehmen? Welche Mengen (in Gramm) müssten Sie für 100 mL Pufferlösung einwiegen?
25. Warum ist der *Kohlensäure-Puffer* für den Menschen so bedeutsam?
26. Welches ist die *stärkste Säure* im Körper des Menschen und wo befindet sie sich?
27. Durch welche Organe wird der *Säure-Base-Haushalt* des Menschen reguliert?
28. Warum sollte der Mensch eine Übersäuerung seines Stoffwechsels vermeiden?
29. Entscheiden Sie, ob die gegebenen Feststellungen richtig oder falsch sind.
    29.1 Der pH-Wert ist als negativer dekadischer Logarithmus der Hydronium-Ionen-Konzentration definiert, $pH = -\log[H_3O^{\oplus}]$.
    29.2 Der pOH-Wert ($pOH = -\log[OH^{\ominus}]$) von Wasser beträgt 14.
    29.3 Für eine neutrale Lösung gilt: pH = 0.
    29.4 Unter Autoprotolyse des Wassers versteht man die Reaktion des amphoteren Wassers mit sich selbst.
    29.5 Das Ionenprodukt des Wassers beträgt $K_W = [H_3O^{\oplus}] + [OH^{\ominus}] = 10^{-7}$ mol/L.

29.6 Der pH-Wert der wässrigen Lösung von starken Säuren (HA) beträgt pH = – log[HA].
29.7 Der pH-Wert der wässrigen Lösung von schwachen Säuren (HA) beträgt pH = ½ (pK_s – log[HA]).
29.8 Der pH-Wert einer Säure kann auch bei hoher Konzentration der Säure nicht negativ werden.
29.9 pH = 0 ergibt keinen Sinn.
29.10 Für eine schwache Säure und ihre konjugierte Base gilt pK_s + pK_b = 14.
29.11 Für eine 10^{-9} M Salzsäure gilt pH = 9.
29.12 Die pH-Bestimmung mit Hilfe von Indikatoren ist im Vergleich mit einer Glaselektrode sehr viel genauer.

Bedeutung für den Menschen

Säuren und Basen



8

KAPITEL

9 Oxidation und Reduktion

Orientierung

Im Atmen liegt zweierlei: Luft, die neben Stickstoff 21% O_2 und 0,04% CO_2 enthält, wird aktiv eingesogen, verbleibt kurze Zeit in der Lunge und wird dann in veränderter Zusammensetzung (16% O_2/4% CO_2) ausgeatmet, dabei entspannt sich der Körper. Völlig unbemerkt hat in den Lungenbläschen *(Alveolen)* auf einer Oberfläche von ca. 140 m^2 ein Gasaustausch stattgefunden. Dieser Vorgang wiederholt sich etwa 16-mal/min bzw. 23 000-mal täglich, dabei werden mehr als 12 m^3 Luft bewegt. Der entnommene Sauerstoff dient dazu, kohlenstoffhaltige Verbindungen zu CO_2 und H_2O zu oxidieren, hieraus zieht der Körper seine Lebensenergie. Beim Ausatmen wird CO_2 abtransportiert.

Oxidations- und Reduktionsprozesse *(Redoxreaktionen)* sind entscheidend für den Erhalt des Lebens auf der Erde, werden aber auch in der Technik vielfältig genutzt. Sie beruhen auf der *Übertragung von Elektronen* zwischen den Reaktionspartnern. Dieser grundlegende Tatbestand ist der Schlüssel für das Verständnis und die Quantifizierung von Redoxreaktionen, an denen sehr oft, aber nicht immer, Sauerstoff und Wasserstoff beteiligt sind.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Was versteht man unter *Oxidation* und *Reduktion*?
- Von wem zu wem fließen die Elektronen bei Redoxprozessen?
- Wie werden *Redoxgleichungen* aufgestellt?
- Was lässt sich mit den *Oxidationsstufen* bzw. den *Redoxpotenzialen* von Redoxpartnern anfangen?
- Wie viel *Energie* lässt sich aus freiwillig ablaufenden Redoxreaktionen gewinnen?
- Was ist die Atmungskette und warum findet man sie in diesem Kapitel?

9.1 Elektronenübergänge bei chemischen Reaktionen

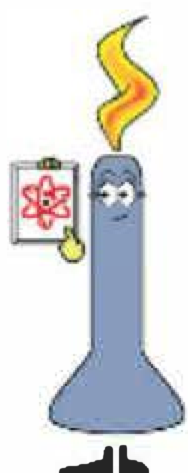
Wenn Elektronen von einem Reaktionspartner auf einen anderen Reaktionspartner übergehen, entsteht ein *Elektronenfluss*, aus dem in geeigneter Anordnung Energie gewonnen werden kann. Nun weiß man aus Experimenten, dass die Elektronen in bestimmten Versuchsanordnungen freiwillig (spontan), d.h. unter Energieabgabe, wandern, in anderen Fällen aber nicht. Dazu einige Beispiele.

Beispiel 1:



$$2\,Na + Cl_2 \longrightarrow 2\,NaCl + \text{Energie}$$

Natrium Chlor Natriumchlorid



Wir haben bei der Ionenbildung (☛ Kap. 3.3) gesehen, dass bei Elektronenabgabe aus den Atomen eines Elementes *Kationen* entstehen und bei Aufnahme von Elektronen *Anionen*. Der spontanen Reaktion der Elemente Natrium und Chlor zum *Kochsalz* (Natriumchlorid) liegt ein *Elektronenfluss* zugrunde, der von Wärmebildung und Lichterscheinungen begleitet wird.

Beispiel 2:



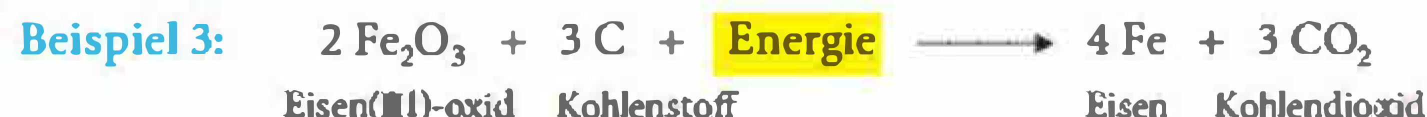
$$4\,Fe + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3 + \text{Energie}$$

Eisen Sauerstoff Eisen(III)-oxid

Elektronen sind etwas ganz und gar Unanschauliches. Wenn sie sich bewegen, lassen sich nur die Auswirkungen beobachten, der Elektronenfluss als solcher ist mit den Sinnen nicht wahrnehmbar. Wenn ein *Eisennagel* verrostet, dann sehen Sie am Anfang den blanken Nagel und am Ende den rotbraunen *Rost* (Fe_2O_3) auf seiner Oberfläche. Heute weiß man, dass

bei dieser chemischen Reaktion Elektronenübergänge vom Eisen (Fe) zum Sauerstoff (O_2) stattfinden.

Beispiel 3:

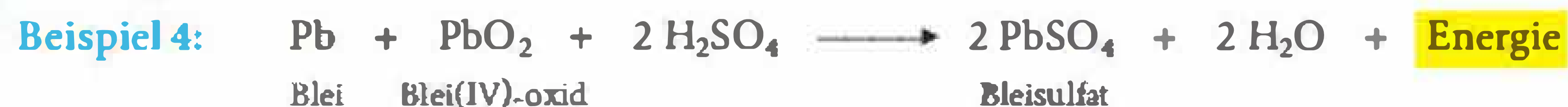


$$2\,Fe_2O_3 + 3\,C + \text{Energie} \longrightarrow 4\,Fe + 3\,CO_2$$

Eisen(III)-oxid, Kohlenstoff → Eisen, Kohlendioxid

Um aus *Rost* (Eisen(III)-oxid) wieder reines *Eisen* (Fe) zu gewinnen, muss man den Sauerstoff im Fe_2O_3 mit Kohlenstoff (C) zu Kohlendioxid (CO_2) binden. Dabei fließen Elektronen vom Kohlenstoff zum Eisen(III)-Ion. Dieser Elektronenfluss erfordert Energie und wird technisch im *Hochofenprozess* realisiert. Rost verwandelt sich niemals von selbst in elementares Eisen und Sauerstoff zurück.

Beispiel 4:



$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O + \text{Energie}$$

Blei, Blei(IV)-oxid → Bleisulfat

Starten Sie mit einer Batterie *(Bleiakku)* Ihr Auto, dann beziehen Sie die Energie, die den Anlasser antreibt, aus einer chemischen Reaktion, bei der Elektronenübergänge stattfinden. Die Elektronen fließen freiwillig nur so lange, bis die elektronenliefernden Chemikalien verbraucht sind, dann muss der Akku wieder aufgeladen werden, was nichts anderes bedeutet, als dass die Richtung des Elektronenflusses umgedreht wird, nun allerdings unter Verbrauch von Energie aus dem Stromnetz.

Beispiel 5:



$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O + \text{Energie}$$

Glucose, Sauerstoff → Kohlendioxid, Wasser

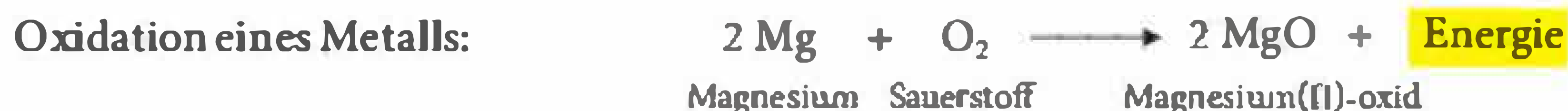
Wenn Sie *Sauerstoff* einatmen, dann wird dieser benötigt, um im Stoffwechsel Nahrungsbestandteile (z. B. *Glucose*) in Kohlendioxid und Wasser zu verwandeln. Auch diesem Prozess liegen Elektronenübergänge zu Grunde, die jedoch komplexer und mehrstufiger ablaufen als bei den Beispielen 1 bis 4. Aus dem Elektronenfluss gewinnt der Körper Energie.

9.2 Definitionen

Reaktionen mit Sauerstoff. Ursprünglich bezeichnete man einen Prozess, bei dem ein Stoff mit Sauerstoff reagiert, als Oxidation (lat. *oxygenium* = Sauerstoff). Alle *Verbrennungen* gehören dazu, es entstehen Oxide. Magnesium reagiert mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung zum Magnesiumoxid, das Mg^{2+}- und O^{2-}-Ionen enthält. Wird umgekehrt aus einem Metalloxid, z.B. beim Erhitzen von Quecksilber(II)-oxid, das Metall freigesetzt, so sprach man von Reduktion (lat. *reducere* = zurückführen).

> **!** Die Reduktion ist die Umkehr der Oxidation.

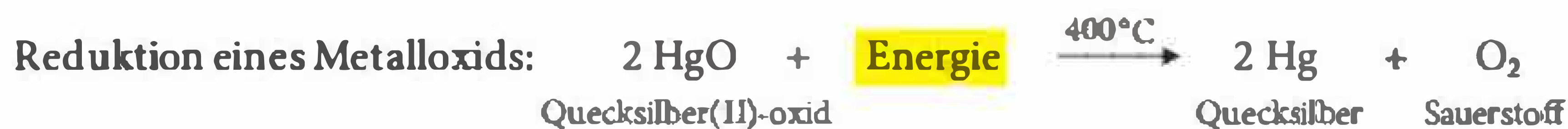
Oxidation eines Metalls:



$$2\,Mg + O_2 \longrightarrow 2\,MgO + \text{Energie}$$

Magnesium, Sauerstoff → Magnesium(II)-oxid

Reduktion eines Metalloxids:



$$2\,HgO + \text{Energie} \xrightarrow{400\,°C} 2\,Hg + O_2$$

Quecksilber(II)-oxid → Quecksilber, Sauerstoff

Elektronenfluss als Donator-Akzeptor-Reaktion. Die genaue Analyse der vorstehenden Prozesse ergab, dass dabei Elektronen fließen. Mit diesem Wissen kann die Verbrennung von Magnesium zu Magnesium(II)-oxid in zwei Teilreaktionen zerlegt werden. Man erkannte, dass es viele ähnliche Vorgänge gibt, bei denen gar kein Sauerstoff beteiligt ist, wie z.B. bei der Kochsalzbildung. Dazu zwei Beispiele:



Teilreaktion Oxidation: $2\,Mg \longrightarrow 2\,Mg^{2\oplus} + 4\,e^{\ominus}$

Teilreaktion Reduktion: $O_2 + 4\,e^{\ominus} \longrightarrow 2\,O^{2\ominus}$



Redoxreaktion: $2\,Mg + O_2 \longrightarrow 2\,MgO$

Magnesium geht unter Abgabe von Elektronen in $Mg^{2\oplus}$ über, d. h. Magnesium wird oxidiert.
Sauerstoff geht unter Aufnahme von Elektronen in $O^{2\ominus}$ über, d. h. Sauerstoff wird reduziert.



Teilreaktion Oxidation: $2\,Na \longrightarrow 2\,Na^{\oplus} + 2\,e^{\ominus}$

Teilreaktion Reduktion: $Cl_2 + 2\,e^{\ominus} \longrightarrow 2\,Cl^{\ominus}$



Redoxreaktion: $2\,Na + Cl_2 \longrightarrow 2\,NaCl$

Natrium geht unter Abgabe von Elektronen in $Na^{\oplus}$ über, Natrium wird oxidiert.
Chlor geht unter Aufnahme von Elektronen in $Cl^{\ominus}$ über, Chlor wird reduziert.

Aus den Beispielen lassen sich die Definitionen für die betrachteten Vorgänge ableiten:

> **!** Für Redoxreaktionen (Elektronentransfer-Reaktionen) gilt:
> Oxidation = Abgabe von Elektronen.
> Reduktion = Aufnahme von Elektronen.

Oxidation/Reduktion

Ein Oxidations- oder Reduktionsprozess tritt niemals allein auf. Wenn ein Partner da ist, der Elektronen abgibt, muss ein anderer Partner Elektronen aufnehmen. Beide Partner verändern sich entsprechend, es tritt eine Stoffumwandlung ein. Wegen der notwendigen Kopplung bezeichnet man einen Vorgang, der unter Elektronenübertragung verläuft, als Redoxreaktion. Zu jeder Redoxreaktion gehören korrespondierende Redoxpaare (z. B. $Mg^{2\oplus}/Mg$ oder $Cl_2/2\,Cl^{\ominus}$).

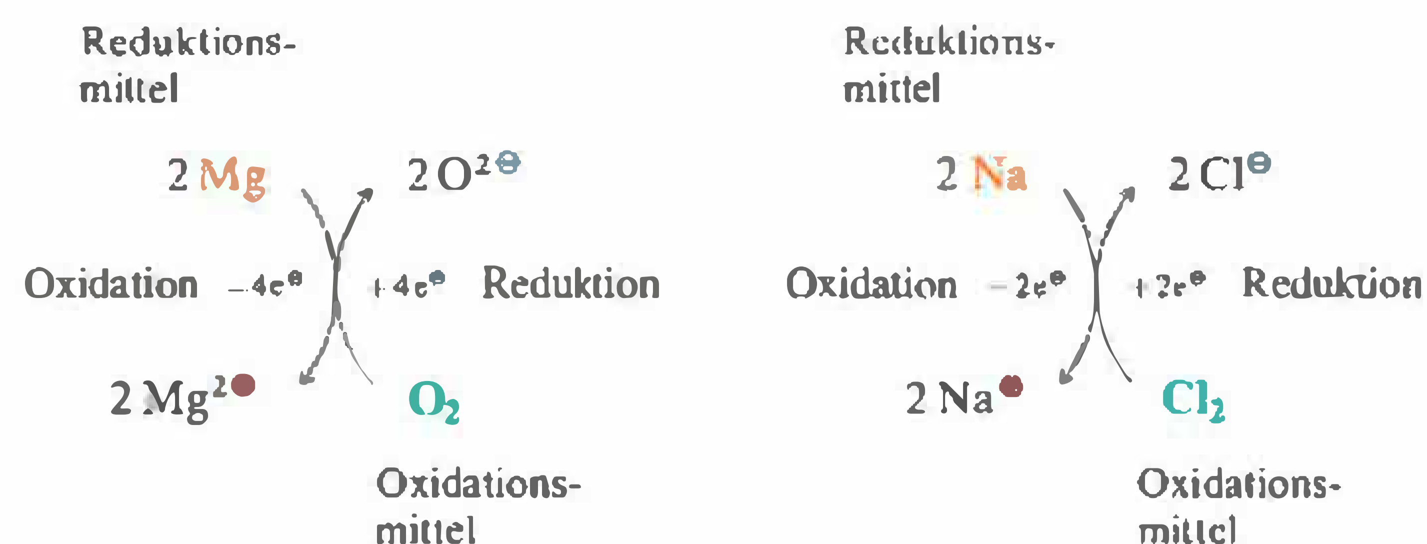
Redoxpaar

Wie bei allen chemischen Reaktionen müssen auch bei Redoxreaktionen die Ladungs- und die Massenbilanz zwischen Edukten und Produkten ausgeglichen sein.

> **!** Für die Gleichung einer Redoxreaktion gilt:
> Summe der abgegebenen Elektronen = Summe der aufgenommenen Elektronen.

Dies wird deutlich, wenn man die Teilreaktionen der Oxidation und der Reduktion durch eine geeignete Schreibweise miteinander koppelt. Im Fall unserer Beispiele ergibt sich folgende *Schreibweise*, die häufig in der der Biochemie Anwendung findet:

Schreibweise Biochemie:



Oxidationsmittel

Reduktionsmittel

In den Beispielen sind Sauerstoff bzw. Chlor Oxidationsmittel (türkis gekennzeichnet). Es sind die Partner, die einen anderen Stoff oxidieren und dabei selbst reduziert werden.

Anders betrachtet, sind Magnesium bzw. Natrium Reduktionsmittel (orange gekennzeichnet), sie reduzieren einen anderen Stoff und werden dabei selbst oxidiert.

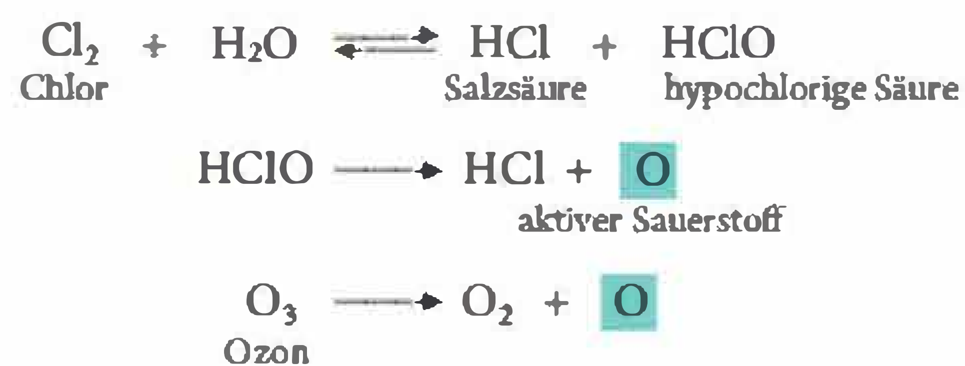


Oxidationsmittel = Elektronenakzeptor, wird selbst reduziert (türkisgrün markiert).
Reduktionsmittel = Elektronendonator, wird selbst oxidiert (orange markiert).



Desinfektion ist unverzichtbar

In Schwimmbädern ist die Gefahr besonders groß, dass Krankheitserreger übertragen werden. Um pathogene Bakterien, Viren, Pilze und Protozoen abzutöten, verwendet man Desinfektionsmittel, in vielen Fällen sind dies starke *Oxidationsmittel*. Eingesetzt werden z.B. Chlor (Cl_2) oder Ozon (O_3). Beide Gase sind in hoher Konzentration *Atemgifte*, wirken in untoxischer Verdünnung jedoch immer noch zuverlässig *keimtötend*. Chlor löst sich in Wasser und bildet in einem Gleichgewicht geringe Anteile Salzsäure und hypochlorige Säure. Hypochlorige Säure zerfällt in Salzsäure und aktiven Sauerstoff, der letztlich die Desinfektion bewirkt. Der pH-Wert des Wassers muss überwacht und auf pH = 6,5–7,6 eingestellt werden. Nebeneffekte der Chlorierung sind, dass Chlor mit Harnstoff Chloramine bildet und dass diese oder das Chlor allein Allergien und Asthma auslösen können.



$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$$

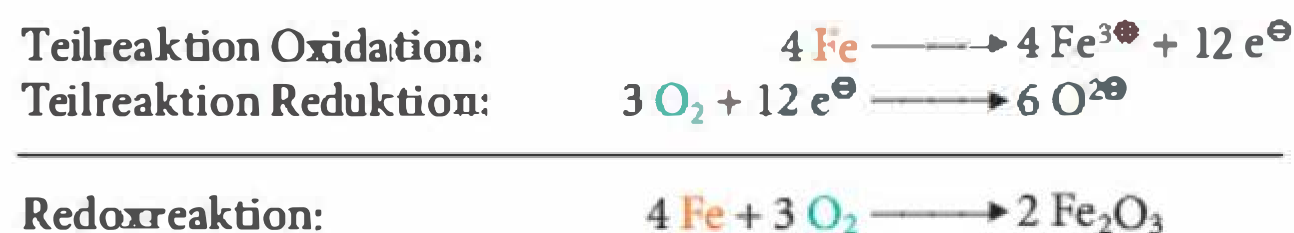
$$HClO \longrightarrow HCl + O$$

$$O_3 \longrightarrow O_2 + O$$

Zur Desinfektion offener Wunden sind z.B. Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oder violettes Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) geeignet, die beide im Kontakt mit Blut oder Gewebe aktiven Sauerstoff bilden. Auch Iod (I_2) kommt zur Anwendung. Es desinfiziert durch Enzymhemmung. In alkoholischer Lösung (Iodtinktur) wird es äußerlich aufgebracht. Um Nebeneffekte wie die Braunfärbung des Gewebes zu vermeiden, nimmt man heute Polymere (Iodophore), die 0,5–3,0% komplex gebundenes Iod enthalten (z.B. PVP-Iod).

9.3 Redox-Teilreaktionen sind umkehrbar

Eisen und Rost. Wenn Eisen rostet, wird es durch Luftsauerstoff oxidiert. Der Luftsauerstoff ist das Oxidationsmittel. Weil die Reaktion sehr langsam abläuft, erwärmt sich der Nagel nicht, es findet eine *„kalte Verbrennung"* statt.



Teilreaktion Oxidation: $4\,Fe \longrightarrow 4\,Fe^{3+} + 12\,e^-$

Teilreaktion Reduktion: $3\,O_2 + 12\,e^- \longrightarrow 6\,O^{2-}$

Redoxreaktion: $4\,Fe + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3$

Wie wir oben in Beispiel 3 (☛ Kap. 9.1) gesehen haben, lässt sich Eisen(III)-oxid wieder zu metallischem Eisen reduzieren. Hier dient Kohlenstoff als Reduktionsmittel und wird dabei selbst oxidiert, d. h., bei hohen Temperaturen wandern Elektronen vom Kohlenstoff zum Fe^{3+}. Es entstehen Eisen und Kohlendioxid.



Redoxreaktion: $2\,Fe_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 4\,Fe + 3\,CO_2$

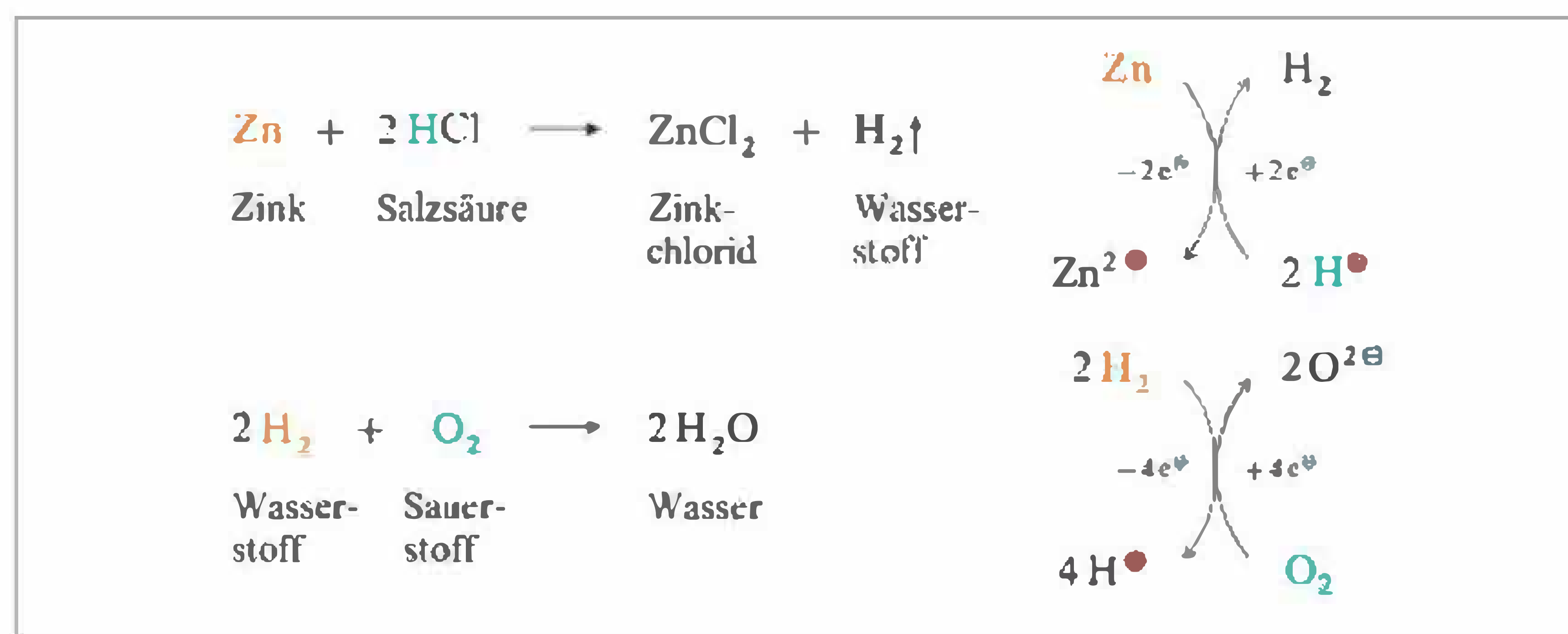
In beiden Redoxreaktionen kommt das korrespondierende Redoxpaar Fe^{3+}/Fe vor, das sich durch folgende Redox-Teilreaktion beschreiben lässt:



$$Fe^{3+} + 3\,e^{-} \rightleftharpoons Fe$$

Von links nach rechts wird Fe^{3+} zu Eisen reduziert, von rechts nach links wird Eisen zu Fe^{3+} oxidiert. In Abhängigkeit von den Redoxpartnern (hier: Kohlenstoff für die Reduktion bzw. Sauerstoff für die Oxidation) ist die Redox-Teilreaktion umkehrbar. Dies markiert der Doppelpfeil. Die Schreibweise ist so gewählt, dass links die oxidierte Form (= Ox) des Redoxpaares steht und rechts die reduzierte Form (= Red).

Wasserstoff, ein wichtiger Reaktionspartner. Ein anderes Beispiel für die Umkehrbarkeit von Redox-Teilreaktionen ergibt sich aus den zwei folgenden Redoxreaktionen:



In der ersten Reaktion wird *Zink* unter dem Einfluss einer starken Säure oxidiert, während die *Protonen* der Säure zu Wasserstoff reduziert werden, der als Gas entweicht. Die Elektronen fließen vom Zink zu den H^{+}-Ionen. Chlorid ist an der Redoxreaktion nicht beteiligt.

Knallgasreaktion

Bei der zweiten Reaktion, der Knallgasreaktion, wird *Wasserstoff* durch *Sauerstoff* zu Protonen (H^{+}) oxidiert. Sauerstoff ist Oxidationsmittel. Die Elektronen fließen vom Wasserstoff zum Sauerstoff. Es entsteht am Ende Wasser. Das korrespondierende Redoxpaar $2\,H^{+}/H_2$ verbindet diese Beispiele und führt zu der entsprechenden Redox-Teilreaktion. Die oxidierte Form des Redoxpaares ist H^{+}, die reduzierte Form H_2.



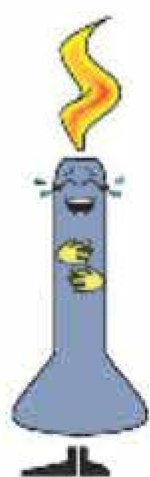
$$2\,H^{+} + 2\,e^{-} \rightleftharpoons H_2$$

9.4 Spannungsreihe

Spannungsreihe

In welche Richtung eine Redoxreaktion *freiwillig* abläuft, hängt von der Oxidations- bzw. Reduktionskraft des Partners ab. Wie groß diese Kraft bei einem korrespondierenden Redoxpaar ist, lässt sich der elektrochemischen Spannungsreihe entnehmen. Hier werden die Redox-Teilreaktionen nach allgemeinen Regeln so aufgeschrieben, dass links die oxidierte Form (= Ox) und rechts die reduzierte Form (= Red) steht. Die Reihenfolge der Redoxpaare in der Spannungsreihe richtet sich nach dem *Normalpotenzial* E^0 jedes einzelnen Redoxpaares.

9



Für alle *korrespondierenden Redoxpaare*, d. h. nicht nur für Metallion/Metall-Redoxpaare, sondern auch für Systeme unter Beteiligung von Nichtmetallen (z. B. $2\,H^{+}/H_2$ oder $Cl_2/2\,Cl^{-}$) oder von organischen Verbindungen (z. B. Chinon/Hydrochinon), lassen sich die Normalpotenziale experimentell bestimmen (☞ Kap. 9.9). In der *elektrochemischen Spannungsreihe* steht das Redoxpaar mit dem negativsten E^0-Wert ganz oben. In Tabelle 9/1 ist dies das Redoxpaar Na^{+}/Na, seine reduzierte Form, also das Metall Natrium hat die höchste Reduktionskraft. Nach unten hin werden die E^0-Werte immer positiver. Ganz unten in Tabelle 9/1 steht das Redoxpaar $F_2/2\,F^{-}$, dessen oxidierte Form die höchste Oxidationskraft besitzt. Dies ist das Element Fluor (F_2).

Tab. 9/1 Elektrochemische Spannungsreihe für die im Text erwähnten Redoxpaare (Normalpotenziale E^0 bei 25 °C). (Ox = oxidierte Form, Red = reduzierte Form).

	Ox			Red		E^0 (Volt)
geringe Oxidationskraft					hohe Reduktionskraft	
	Na^{+}	+ e^{-}	⇌	Na		−2,71
	Mg^{2+}	+ 2 e^{-}	⇌	Mg		−2,40
	Zn^{2+}	+ 2 e^{-}	⇌	Zn		−0,76
	Fe^{2+}	+ 2 e^{-}	⇌	Fe		−0,44
	2 H_3O^{+}	+ 2 e^{-}	⇌	H_2 + 2 H_2O		0,00
	Cu^{2+}	+ 2 e^{-}	⇌	Cu		+0,35
	I_2	+ 2 e^{-}	⇌	2 I^{-}		+0,58
	Chinon + 2 H_3O^{+}	+ 2 e^{-}	⇌	Hydrochinon + 2 H_2O		+0,70
	Fe^{3+}	+ e^{-}	⇌	Fe^{2+}		+0,77
	Ag^{+}	+ e^{-}	⇌	Ag		+0,81
	Hg^{2+}	+ 2 e^{-}	⇌	Hg		+0,86
	O_2 + 4 H_3O^{+}	+ 4 e^{-}	⇌	2 H_2O + 4 H_2O		+1,23
	Cl_2	+ 2 e^{-}	⇌	2 Cl^{-}		+1,36
	F_2	+ 2 e^{-}	⇌	2 F^{-}		+2,86
hohe Oxidationskraft					geringe Reduktionskraft	

Mit Hilfe der Spannungsreihe lassen sich *Vorhersagen* machen, welche Redoxreaktionen freiwillig ablaufen. Um dies zu verstehen, müssen wir allerdings noch tiefer in die Zusammenhänge vordringen.

9.5 Richtung des Elektronenflusses zwischen Redoxpaaren

Oxidierte/reduzierte Form

„Bergab-Regel"

Die Richtung eines Elektronenüberganges wird in der folgenden Darstellung durch einen blauen Pfeil angezeigt. Bei jedem Redoxpaar steht links die oxidierte Form (= Ox), rechts die reduzierte Form (= Red) analog zur Schreibweise in der Spannungsreihe. Wenn nun die weiter oben stehende Redox-Teilreaktion ein negativeres Normalpotenzial hat als die darunter stehende, dann fließen bei dieser Anordnung die Elektronen freiwillig von rechts oben nach links unten („Bergab-Regel"). Für einige der bereits besprochenen Redoxreaktionen ergibt sich folgendes Bild:

Ox			Red	E^0 (V)	Ox			Red	E^0 (V)
2 Mg^{2+}	+ 4 e^{-}	⇌	2 Mg	−2,40	Zn^{2+}	+ 2 e^{-}	⇌	Zn	−0,76
O_2	+ 4 e^{-}	⇌	2 O^{2-}	+1,23	2 H_3O^{+}	+ 2 e^{-}	⇌	H_2 + 2 H_2O	0,00
2 Na^{+}	+ 2 e^{-}	⇌	2 Na	−2,71	4 H^{+}	+ 4 e^{-}	⇌	2 H_2	0,00
Cl_2	+ 2 e^{-}	⇌	2 Cl^{-}	+1,36	O_2	+ 4 e^{-}	⇌	2 O^{2-}	+1,23

Links unten steht jeweils das *Oxidationsmittel* (türkis-grün), rechts oben das *Reduktionsmittel* (orange). Anders ausgedrückt: Die oxidierte Form *(Ox)* des unten stehenden Redoxpaares hat eine stärkere *Oxidationskraft*, zieht also die Elektronen vom oben stehenden Redoxpaar auf sich. Oder andersherum: Die reduzierte Form *(Red)* des oben stehenden

Redoxpaares hat eine stärkere *Reduktionskraft*, gibt also seine Elektronen an das untere Redoxpaar ab. Je größer die Differenz der Normalpotenziale ΔE^0 zwischen den Partnern einer Redoxreaktion ist, desto stärker ist die *Triebkraft* der Reaktion, desto mehr Energie wird unter Standardbedingungen beim Elektronenfluss frei. Dies ist wie bei einem Wasserfall: Das Wasser fällt nur von oben nach unten und die Energie, die sich aus dem Herabfallen gewinnen lässt, hängt von der Höhendifferenz ab.

9.6 Aufstellen von Redoxgleichungen

9.6.1 Oxidationsstufen als Hilfsgröße

Wie wir bei der Reaktion von Natrium mit Chlor gesehen haben, ändern die Reaktionspartner ihren Ladungszustand. Mit anderen Worten: Bei jeder Redoxreaktion kann man bei den Reaktionspartnern eine Änderung der Oxidationsstufe feststellen. Die *Oxidationsstufe* (auch *Oxidationszahl* oder *elektrochemische Wertigkeit*) ist eine Hilfsgröße, die bei Redoxprozessen der Orientierung dient. Sie wird als kleine Ziffer mit Plus oder Minus als Vorzeichen über dem Elementsymbol angegeben.

! Bei der *Oxidation* erhöht sich die Oxidationsstufe eines Atoms oder Ions (wird positiver).

Beispiel: $Na \longrightarrow Na^{\oplus} + e^{\ominus}$ Oxidationsstufe: $0 \longrightarrow +1$

Bei der *Reduktion* erniedrigt sich die Oxidationsstufe eines Atoms oder Ions (wird negativer).

Beispiel: $Cl_2 + 2\,e^{\ominus} \longrightarrow 2\,Cl^{\ominus}$ Oxidationsstufe: $0 \longrightarrow -1$

Oxidationsstufe

Regeln zur Ermittlung der Oxidationsstufe. Die *Atome von Elementen* haben die Oxidationsstufe *null*, bei einfachen *Ionen* entspricht die Oxidationsstufe der *Ladung* des Ions. Man setzt die Oxidationsstufe als kleine Ziffer mit entsprechendem Vorzeichen über das Elementsymbol. Da *Metalle* nur oxidiert werden können, haben sie immer *positive* Oxidationsstufen.

Elemente:	$\overset{0}{Cl_2}$, $\overset{0}{Zn}$, $\overset{0}{H_2}$	Oxidationsstufe = 0
Einfache Ionen:	$\overset{-2}{S}{}^{2\ominus}$, $\overset{-1}{Cl}{}^{\ominus}$, $\overset{+2}{Zn}{}^{2\oplus}$, $\overset{+3}{Fe}{}^{3\oplus}$	Oxidationsstufe = Ladung

Bei *komplexen Ionen* müssen sich die Oxidationsstufen der enthaltenen Elemente zur Ladung des Ions ergänzen. Dabei besitzt Sauerstoff in der Regel die Oxidationsstufe −2, Wasserstoff +1. Damit lässt sich die Oxidationsstufe des Elementes, das außerdem enthalten ist, angeben. Beispiel: *Sulfat* enthält vier O-Atome mit je −2, was zusammen −8 ergibt. Da Sulfat zweifach negativ geladen ist, errechnet sich für Schwefel die Oxidationsstufe +6.

Komplexe Ionen:	$\overset{+5}{N}O_3^{\ominus}$ Nitrat	$\overset{+6}{S}O_4^{2\ominus}$ Sulfat	$H\overset{+5}{P}O_4^{2\ominus}$ Hydrogenphosphat

Bei *Molekülen*, die aus Atomen verschiedener Elemente bestehen, setzt man für Sauerstoff und Wasserstoff wieder die Werte −2 bzw. +1 und kann die Oxidationsstufe des zusätzlich enthaltenen Elementes berechnen, denn die Ladung muss insgesamt ausgeglichen sein.

Moleküle:	$\overset{-3}{N}H_3$	$\overset{+2}{N}O$	$\overset{-4}{C}H_4$	$\overset{+2}{C}O$	$\overset{+4}{C}O_2$

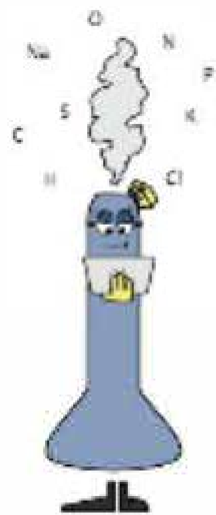
Elemente mit verschiedenen Oxidationsstufen. Die in Tabelle 9/2 zusammengetragenen Beispiele zeigen, dass einzelne Elemente in ihren Verbindungen *verschiedene Oxidationsstufen* haben können. Dies gilt vornehmlich für *Übergangsmetalle* mit verschiedenen positiven Zahlenwerten (z. B. Fe^{2+}/Fe^{3+}), insbesondere aber für *Nichtmetalle*. Stickstoff z. B. hat die Oxidationsstufe –3 im Ammoniak, +2 im Stichstoffmonoxid oder +5 im Nitrat. Beim Kohlenstoff reichen die Oxidationsstufen von –4 im Methan bis +4 im Kohlendioxid.

Hydrid-Ion

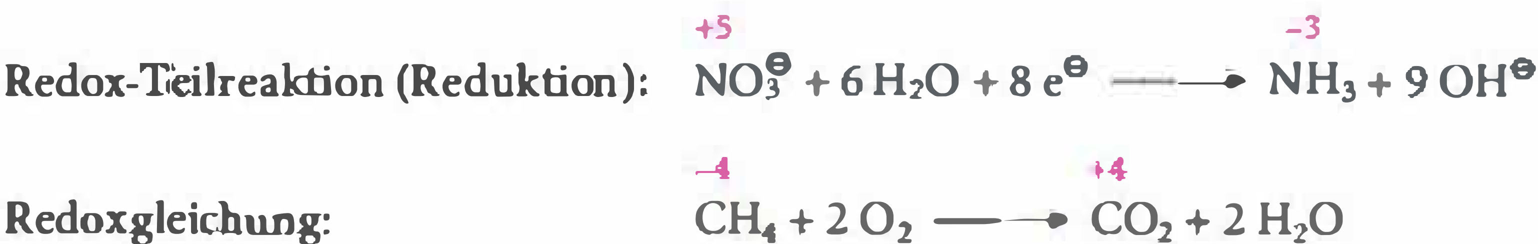
Anzumerken ist ferner, dass es vom Element Wasserstoff nicht nur eine oxidierte Form gibt (H^{+} = Proton, Oxidationsstufe +1), sondern auch eine reduzierte Form (H^{-} = Hydrid-Ion, Oxidationsstufe –1). Eine Verbindung mit Hydrid-Ionen ist z.B. das Natriumhydrid (NaH). Auch bei biochemischen Redoxreaktionen spielen Hydrid-Ionen eine Rolle (NAD^{+}/NADH, ☞ S. 411). In Peroxiden, wie z.B. Wasserstoffperoxid (H_2O_2), liegt das O_2^{2-}-Ion vor. Hier hat Sauerstoff die Oxidationsstufe –1.

Tab. 9/2 Oxidationsstufen biochemisch wichtiger Elemente. Bei Molekülen und komplexen Ionen bezieht sich die Angabe *nicht* auf H (+1) oder O (–2), sondern auf das jeweilig andere Atom.

Oxidationsstufe	Ionen oder Moleküle
–4	CH_4
–3	NH_3
–2	O^{2-}, S^{2-}
–1	F^{-}, Cl^{-}, I^{-}, H^{-} (Hydrid-Ion), O_2^{2-} (Peroxid-Ion)
+1	H^{+}, Na^{+}, K^{+}, N_2O
+2	Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, CO, NO
+3	Fe^{3+}, Co^{3+}, NO_2^{-} (Nitrit)
+4	CO_2, SO_2
+5	NO_3^{-}, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}
+6	SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} (Chromat)
+7	MnO_4^{-} (Permanganat)



Anwendungen. Wollen Sie z.B. Nitrat (NO_3^{-}) in Ammoniak umwandeln, dann ändert sich die Oxidationsstufe des Stickstoffs von +5 nach –3, sie wird negativer, d.h., der Stickstoff nimmt acht Elektronen auf, er wird reduziert. Umgekehrt kommen Sie vom Methan (CH_4) zum Kohlendioxid (CO_2) durch eine Änderung der Oxidationsstufe des Kohlenstoffs von –4 nach +4. Kohlenstoff gibt acht Elektronen ab, er wird oxidiert. Die Elektronen übernimmt in diesem Beispiel der Sauerstoff, er wird reduziert. Da jedes Sauerstoffmolekül nur vier Elektronen aufnehmen kann ($O_2 + 4\,e^{-} \longrightarrow 2\,O^{2-}$), benötigen Sie in der Gleichung der Redoxreaktion zwei Sauerstoffmoleküle.



Redox-Teilreaktion (Reduktion): $\overset{+5}{N}O_3^{-} + 6\,H_2O + 8\,e^{-} \longrightarrow \overset{-3}{N}H_3 + 9\,OH^{-}$

Redoxgleichung: $\overset{-4}{C}H_4 + 2\,O_2 \longrightarrow \overset{+4}{C}O_2 + 2\,H_2O$

Mit Hilfe der Oxidationsstufen können Sie sich bei vorgegebenen Redoxreaktionen rascher orientieren, welcher Partner oxidiert bzw. reduziert wird, was für die *Aufstellung von Redoxgleichungen* hilfreich ist, wenn man bedenkt, dass die Zahl der abgegebenen immer gleich der Zahl der aufgenommenen Elektronen sein muss.

9.6.2 Beispiele für Redoxgleichungen

Bei jedem Beispiel aus der Redox-Chemie steht am Anfang die Angabe, welche Stoffe miteinander reagieren und welche Produkte dabei entstehen. Sie wollen jetzt eine vollständige Reaktionsgleichung aufstellen, wie gehen Sie vor?

Schritt A: Sie schreiben die Formeln der *Edukte* und *Produkte* auf und geben für alle Partner die Oxidationsstufen an.

Schritt B: Sie entnehmen den *Änderungen der Oxidationsstufen* zwischen Edukten und Produkten, welches Edukt oxidiert und welches reduziert wurde. Sie schreiben jetzt die Teilreaktionen für die *Oxidation* und die *Reduktion* auf. Falls erforderlich, wählen Sie Faktoren, damit die Zahl der abgegebenen Elektronen gleich der Zahl der aufgenommenen ist.

Schritt C: Bilden Sie aus den Teilreaktionen die gesamte Redoxreaktion.

Schritt D: Ergänzen Sie weitere Bestandteile der Reaktionslösung, die nicht an der Redoxreaktion teilgenommen haben, aber zum Ladungsausgleich oder für die Gesamt-Bilanz erforderlich sind, zur vollständigen Reaktionsgleichung.

Beispiel 1: Zink reagiert mit HCl zu Zink(II)-chlorid und Wasserstoff.

A:	$\overset{0}{Zn}$, $\overset{+1\,-1}{HCl}$, $\overset{+2\,-1}{ZnCl_2}$, $\overset{0}{H_2}$		E^0 (Volt)
B:	$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$	(Oxidation)	−0,76
	$2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$	(Reduktion)	0,00
C:	$Zn + 2\,H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow$	(Redoxreaktion)	
D:	$Zn + 2\,HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$	(vollständige Reaktionsgleichung)	

Beispiel 2: Kaliumiodid reagiert mit Chlor zu Kaliumchlorid und Iod.

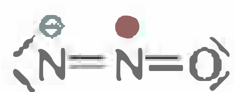
A:	$\overset{+1\,-1}{KI}$, $\overset{0}{Cl_2}$, $\overset{+1\,-1}{KCl}$, $\overset{0}{I_2}$		E^0 (Volt)
B:	$2\,I^- \longrightarrow I_2 + 2\,e^-$	(Oxidation)	+0,58
	$Cl_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-$	(Reduktion)	+1,36
C:	$2\,I^- + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2\,Cl^-$	(Redoxreaktion)	
D:	$2\,KI + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2\,KCl$	(vollständige Reaktionsgleichung)	

Chlor hat eine stärkere Oxidationskraft als Iod (Tab. 9/1). Diese Eigenschaft verläuft bei den Halogenen parallel zur *Elektronegativität* (☞ Kap. 3.3.3), Chlor ist elektronegativer als Iod und entreißt I^- die Elektronen. Demzufolge ist *Fluor* das stärkste Oxidationsmittel in der Reihe der Halogene und eines der stärksten Oxidationsmittel überhaupt.

Beispiel 3: Eisen(III)-chlorid und Kaliumiodid reagieren zu Eisen(II)-chlorid und Iod.

A:	$\overset{+3\,-1}{FeCl_3}$, $\overset{+1\,-1}{KI}$, $\overset{+2\,-1}{FeCl_2}$, $\overset{0}{I_2}$		E^0 (Volt)
	$2\,I^- \longrightarrow I_2 + 2\,e^-$	(Oxidation)	+0,58
B:	$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$ $\mid \cdot 2$	(Reduktion)	+0,77
C:	$2\,Fe^{3+} + 2\,I^- \rightleftharpoons I_2 + 2\,Fe^{2+}$	(Redoxreaktion)	
D:	$2\,FeCl_3 + 2\,KI \rightleftharpoons I_2 + 2\,FeCl_2 + 2\,KCl$	(vollständige Reaktionsgleichung)	

Bei dieser Reaktion stellt sich ein Gleichgewicht ein, was in den unteren beiden Gleichungen berücksichtigt wird. Die Umsetzung läuft nicht vollständig von links nach rechts. Beide Redoxpartner befinden sich in Lösung und zeigen eine kleine Differenz der Normalpotenziale. Entfernt man das entstehende Iod aus dem Gleichgewicht, z.B. durch *Extraktion* mit organischen Lösungsmitteln, so gelingt es, alles Fe^{3+} zu Fe^{2+} zu reduzieren. Dies ist ein Beispiel dafür, dass bei Redoxreaktionen wie bei allen Gleichgewichtsreaktionen die Konzentrationen der Redoxpartner eine Rolle spielen.





Stickstoffoxide machen Karriere

Lachgas (N_2O, Distickstoffoxid) wird im Gemisch mit Sauerstoff als Inhalationsnarkotikum eingesetzt. Es wirkt stark analgetisch, schwach narkotisch und nicht muskelrelaxierend. Es flutet rasch an und ab und hat kaum Nebenwirkungen. Leider hat Lachgas, das als Folge starker Stickstoffdüngung in die Atmosphäre abgegeben wird, inzwischen sowohl als Treibhausgas als auch als „Ozonkiller" an Bedeutung gewonnen.



Bei der Suche nach einem zellulären Signalgeber für die *Vasodilatation* (Gefäßerweiterung) z. B. der Arterien entdeckte man Stickstoffmonoxid (NO). Es ist sowohl wasser- als auch fettlöslich und kann die Zellmembran durchdringen. NO erwies sich als universeller, kurzlebiger *Botenstoff*, der in verschiedenen Geweben mit Hilfe des Enzyms *NO-Synthase* (NOS) aus der Aminosäure Arginin in Gegenwart von Luftsauerstoff und unter Beteiligung verschiedener, z. T. eisenhaltiger Coenzyme bereitgestellt wird. Das *Gehirn* enthält mehr NOS als jedes andere Gewebe, d. h., NO ist für die Funktion des zentralen Nervensystems essentiell. *Leukozyten* produzieren NO als Bestandteil ihres toxischen Arsenals zur Abwehr bakterieller Infektionen, und bei *Angina pectoris* lässt sich mit NO-bildenden Medikamenten (z. B. *Nitroglycerin*) der Blutfluss durch den Herzmuskel steigern.

9.7 Elektrochemische Zelle

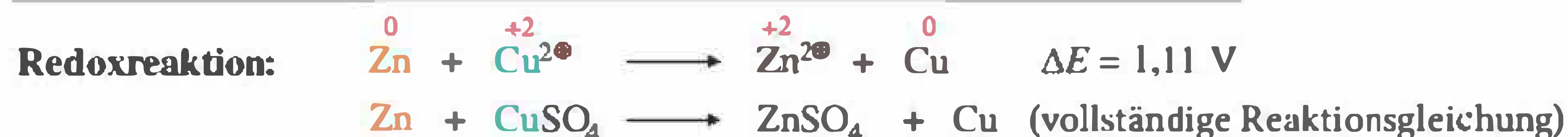
Daniell-Element. Taucht man einen Zinkstab in eine *Kupfer(II)-sulfatlösung*, so scheidet sich auf der Zinkoberfläche metallisches Kupfer als dunkler Niederschlag ab. Außerdem stellt man bei einer Analyse der Lösung fest, dass *Zn^{2+}-Ionen* in Lösung gegangen sind. Es hat eine Redoxreaktion stattgefunden. Das Sulfat nimmt an der Reaktion nicht teil, es besorgt den Ladungsausgleich in der Lösung.



Zn^{2+}/Zn-Halbzelle: $Zn^{2+} + 2\,e^- \longleftarrow Zn$ $\quad E^0 = -0{,}76$ V



Cu^{2+}/Cu-Halbzelle: $Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$ $\quad E^0 = +0{,}35$ V



Redoxreaktion: $\overset{0}{Zn} + \overset{+2}{Cu^{2+}} \longrightarrow \overset{+2}{Zn^{2+}} + \overset{0}{Cu}$ $\quad \Delta E = 1{,}11$ V

$Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu$ (vollständige Reaktionsgleichung)

Die Elektronen fließen gemäß der „Bergab-Regel" vom Zink zum Cu^{2+}: Zink wird oxidiert, Cu^{2+} reduziert. Die Elektronen fließen „bergab" von oben rechts (Zn) nach unten links (Cu^{2+}). Die Redoxreaktion läuft zwischen einem *Metall* und einem *Metallion* ab, und zwar nur in der angegebenen Richtung freiwillig. Taucht man umgekehrt einen Kupferstab in eine Zinksulfatlösung, tritt keine Reaktion ein.

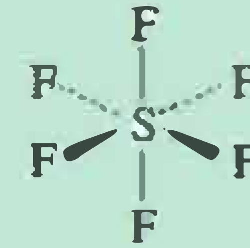


Schwefelhexafluorid

Gelber *Schwefel* (S_8) und hochreaktives *Fluor* (F_2) reagieren in stark exothermer Reaktion zu gasförmigem **Schwefelhexafluorid** (SF_6, Sdp. – 70 °C). SF_6 ist farb- und geruchlos sowie weder toxisch noch brennbar, es verhält sich ähnlich inert wie Stickstoff (N_2) oder die Edelgase. Der Schwefel hat die Oxidationsstufe + 6, d. h., er ist oxidiert worden, Fluor mit – 1 wurde reduziert. Es ist jedoch kein Salz entstanden, die Bindungen zwischen Schwefel und Fluor sind kovalent und führen zu einer oktaedrischen Molekülstruktur. Die Bindungsverhältnisse widersprechen der *Oktettregel* (☞ Kap. 3.1), lassen sich aber, weil Schwefel in der 3. Periode des Periodensystems steht, mit einer *sp^3d^2-Hybridisierung* (☞ Kap. 3.4.5) erklären. Jedes dieser gleichwertigen Hybridorbitale ist mit einem Elektron besetzt und bildet mit jeweils einem Fluoratom ein gemeinsames Elektronenpaar aus.



Valenzschale von Schwefel: $3s^2p^4d^0$
nach Hybridisierung: $3sp^3d^2$



SF_6 wird als Isolier- und Löschgas in der *Elektrotechnik* eingesetzt, da es in Schaltanlagen und Transformatoren deutlich besser als Luft oder Stickstoff isoliert. In der *Metallurgie* (Mg, Al) schützt es vor Sauerstoffzutritt, weil es schwerer ist als Luft. In der *Medizintechnik* dient es als Ultraschallkontrastmittel zum Nachweis von Lebermetastasen maligner Tumoren. In der Augenheilkunde wird es bei der Operation von Netzhautablösungen im Sinne einer Endotamponade verwendet, damit sich Netzhaut wieder anlegt. In der Ohrenheilkunde kann es helfen, eine temporäre Tubendysfunktion mit ihren Auswirkungen auf das Mittelohr zu überbrücken. Zu vermeiden ist, dass SF_6 durch unsachgemäße Handhabung in die Atmosphäre gelangt, denn es hat das größte Treibhauspotenzial aller bekannten Treibhausgase: Ein Molekül SF_6 entspricht 23 500 CO_2-Äquivalenten.

Halbzelle

Aufbau einer elektrochemischen Zelle. Wir wollen die Redox-Teilsysteme nun räumlich voneinander trennen. Dazu tauchen wir ein Metallblech *(Elektrode)* in eine Lösung der *zugehörigen Metallionen*, es entsteht eine *Halbzelle*.

In Abbildung 9/1 enthält ein Becherglas eine 1 M $ZnSO_4$-Lösung, in die ein Zinkblech als Elektrode eintaucht. In einem zweiten Becherglas taucht ein Kupferblech in eine 1 M $CuSO_4$-Lösung. Verbindet man die Elektroden der beiden Halbzellen mit einem Draht, erfolgt keine Reaktion. Jede Elektronenverschiebung nach rechts würde bedeuten, dass die rechte Halbzelle sich gegenüber der linken negativ aufladen würde. Dies ist wegen der Elektroneutralität, die für alle chemischen Systeme gilt, energetisch nicht möglich.

Salzbrücke

Elektrode

Jetzt bringen wir die beiden Halbzellen über eine *„Salzbrücke"* (Salzschlüssel) in Kontakt (Abb. 9/2). Dabei handelt es sich um ein U-Rohr, das z.B. eine K_2SO_4-Lösung enthält und an den Enden durch Watte (für Ionen durchlässig) vor dem Auslaufen geschützt ist. Sofort setzt im äußeren Draht ein Stromfluss ein, *es wandern Elektronen von der Zinkelektrode zur Kupferelektrode*. Der *äußere Ladungstransport* wird in der Lösung durch *Ionenwanderung* ausgeglichen, die über Salzbrücken erfolgt. Jetzt liegt eine elektrochemische Zelle vor.

An der *Zinkelektrode* werden unter Abgabe von Elektronen $Zn^{2\oplus}$-Ionen frei, deren Ladung durch Anionen ($SO_4^{2\ominus}$) ausgeglichen wird, die über die Salzbrücke zuwandern. An der *Kupferelektrode* scheiden sich $Cu^{2\oplus}$-Ionen unter Aufnahme von Elektronen als Kupfer ab.

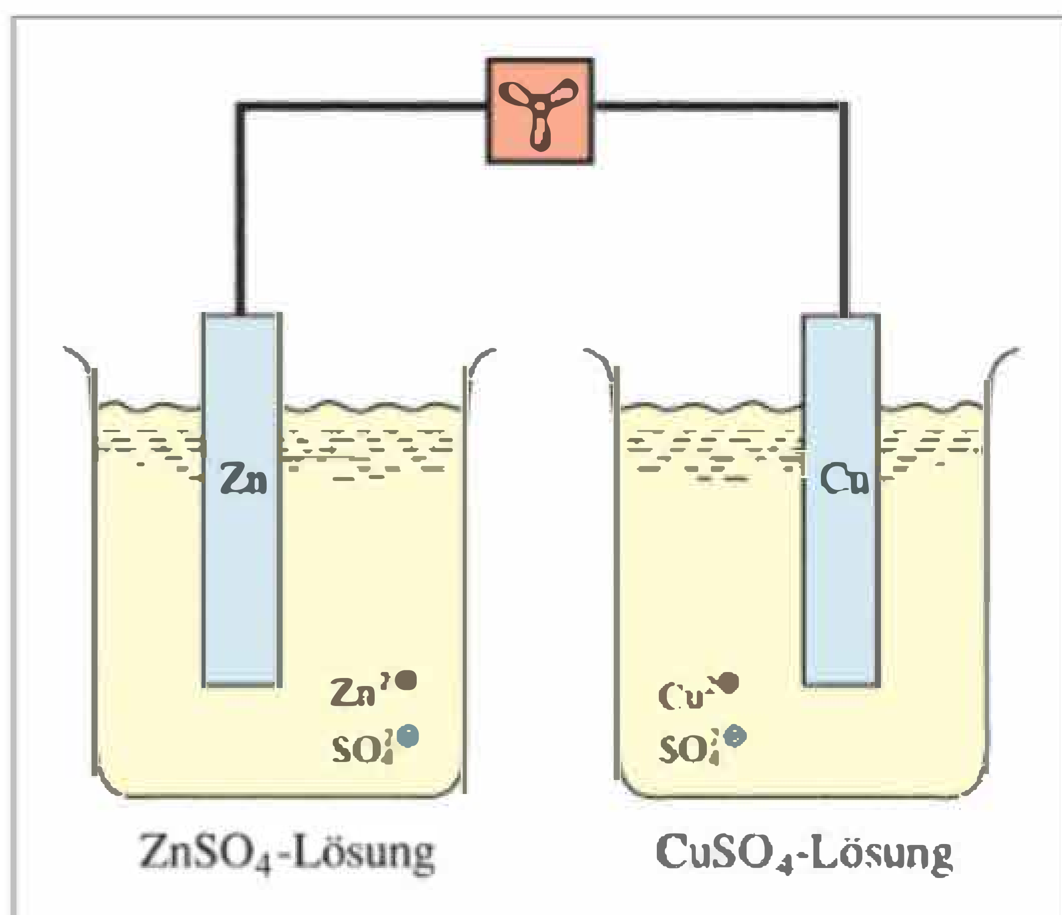


Abb. 9/1 Zwei getrennte Halbzellen sind außen durch einen Draht verbunden. Es fließen keine Elektronen. Der Elektromotor steht.

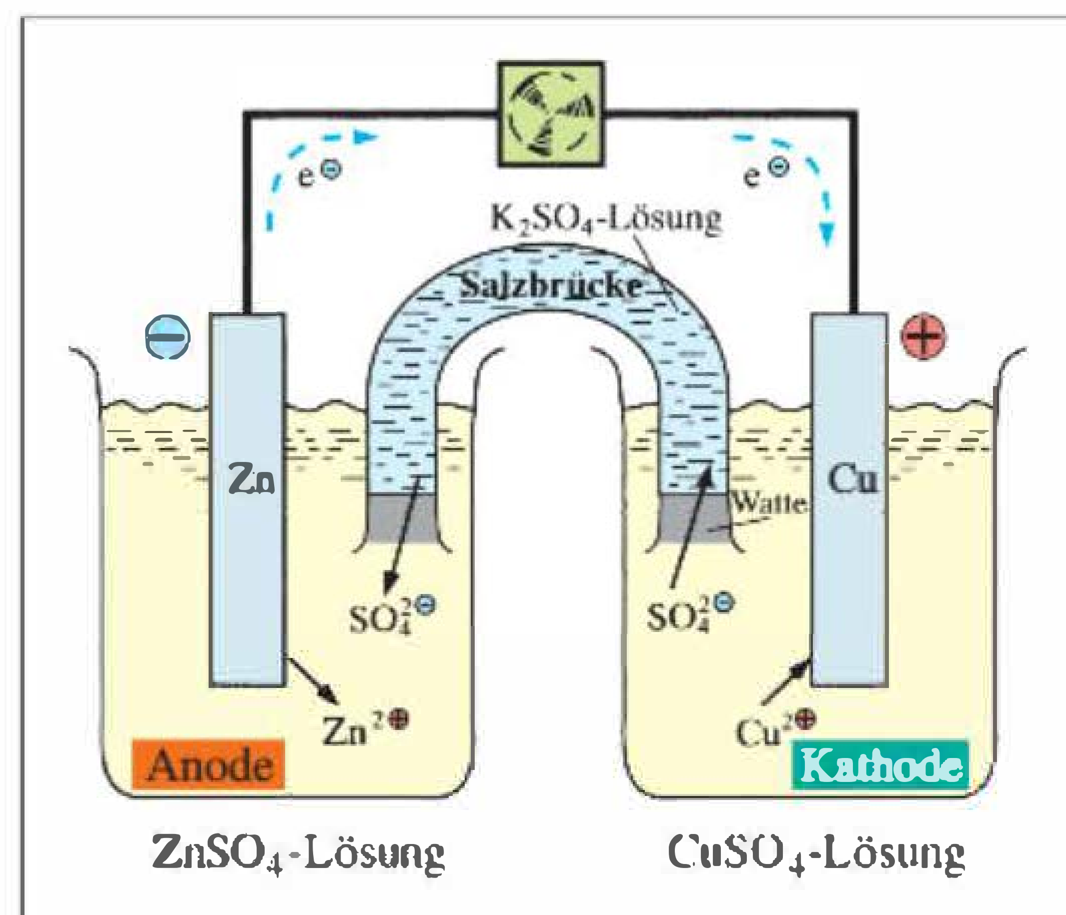


Abb. 9/2 Elektrochemische Zelle: Zwei Halbzellen haben über eine Salzbrücke Kontakt. Im äußeren Draht setzt ein Elektronenfluss ein. Der Elektromotor läuft.

Der Verlust von Kationen in dieser Halbzelle muss durch Abwanderung von Anionen (SO_4^{2-}) über die Salzbrücke ausgeglichen werden.

In diesem System aus zwei Halbzellen ist die Zinkelektrode die Anode (*Ort der Oxidation*, Überschuss an e^-, Minuspol). Sie setzt Zn^{2+}-Ionen frei, an ihr läuft eine Elektronenabgabe ab. Die Kupferelektrode ist die Kathode (*Ort der Reduktion*, Mangel an e^-, Pluspol). Sie zieht in der Halbzelle Cu^{2+}-Kationen an, an ihr läuft eine Elektronenaufnahme ab. Die Zinkelektrode wird dabei leichter, weil Zn^{2+} in die Lösung übergeht. Die Kupferelektrode wird schwerer, weil sich Kupfer niederschlägt.



Anode = Elektrode, an der die Oxidation stattfindet.
Kathode = Elektrode, an der die Reduktion stattfindet.

elektrochemische Zelle

Die Halbzellen bilden eine *elektrochemische Zelle*, die sicb dadurch auszeichnet, dass der im äußeren Draht fließende Strom elektrische Arbeit leisten kann (*Energie liefern*, z.B. einen Elektromotor antreiben). Der Elektronenfluss in der angegebenen Richtung verläuft freiwillig, d.h. unter Abgabe von Energie. Die elektrochemische Zelle $Zn/Zn^{2+}//Cu^{2+}/Cu$ wird auch Daniell-Element genannt. Der Aufbau kann wie in Abbildung 9/2 sein oder auch in *einem* Gefäß, in dem man die Halbzellen durch eine poröse Trennwand *(Diaphragma)* voneinander trennt (Abb. 9/3).

Daniell-Element

Beachten Sie bei der Verwendung der Begriffe Anode und Kathode, ob Sie das Innere der Stromquelle betrachten, wo Elektronen abgegeben (Anode, Minuspol) oder aufgenommen werden (Kathode, Pluspol) wie in den Abbildungen 9/2 und 9/3, oder ob Sie die Stromquelle nutzen, z. B. bei der Elektrolyse (☞ Kap. 7.4, Abb. 7/2). Der Minuspol der Stromquelle wird dann zur Kathode (zieht Kationen an, Ort der Reduktion), der Pluspol zur Anode (zieht Anionen an, Ort der Oxidation).

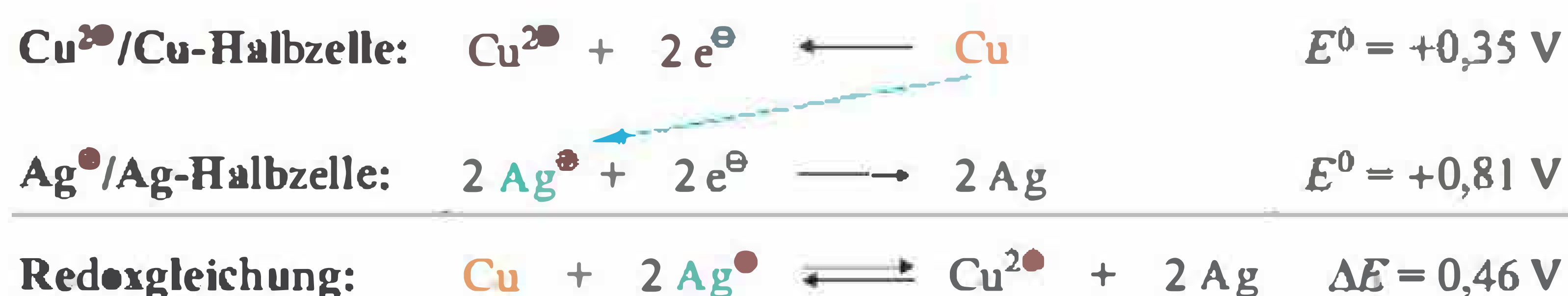
9.8 Elektromotorische Kraft (EMK)

Potenzialdifferenz

Voraussetzung dafür, dass zwischen zwei Halbzellen im äußeren Draht Elektronen fließen, die elektrische Arbeit leisten, ist ein „Niveau-Unterschied" zwischen den Halbzellen. Die „Bergab-Regel" verdeutlicht den Unterschied. Dieser drückt sich in einer Potenzialdifferenz aus, die in elektrochemischen Zellen als *Spannungsdifferenz* (ΔE) gemessen werden kann, die zwischen den Elektroden herrscht. In der Versuchsanordnung der Abbildungen 9/2 und 9/3 beträgt die Spannungsdifferenz $\Delta E = 1{,}11$ Volt.

Kupfer-Silber-Zelle. Kombiniert man die Cu^{2+}/Cu-Halbzelle mit einer Ag^+/Ag-Halbzelle (Abb. 9/4), dann fließen die Elektronen von der Kupferelektrode zur Silberelektrode. Die Spannung zwischen den Elektroden beträgt $\Delta E = 0{,}46$ Volt.

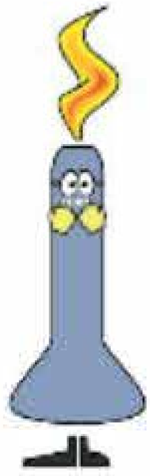
Die Redox-Teilreaktionen und die Redoxgleichung lauten:



Cu^{2+}/Cu-Halbzelle:	$Cu^{2+} + 2\,e^- \longleftarrow Cu$	$E^0 = +0{,}35$ V
Ag^+/Ag-Halbzelle:	$2\,Ag^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ag$	$E^0 = +0{,}81$ V
Redoxgleichung:	$Cu + 2\,Ag^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\,Ag$	$\Delta E = 0{,}46$ V

Im Daniell-Element (Abb. 9/3) wandern die Elektronen vom Zink zum Cu^{2+}, in der Kupfer/Silber-Zelle (Abb. 9/4) vom Kupfer zum Ag^+. In Gegenwart von Zink ist Cu^{2+} das Oxidationsmittel (wird selbst reduziert), in Gegenwart von Ag^+ ist Kupfer das Reduktionsmittel (wird selbst oxidiert). Ob die *Oxidationskraft* oder die *Reduktionskraft* einer Halbzelle zum Tragen kommt, hängt von dem Partnersystem (Redoxpaar) in der anderen Halbzelle ab. Es gilt:

! Metalle unterscheiden sich in der Donatorstärke (Reduktionskraft), sie werden oxidiert. Metallionen unterscheiden sich in der Akzeptorstärke (Oxidationskraft), sie werden reduziert.



Die Spannung ΔE zwischen den beiden Elektroden einer elektrochemischen Zelle entspricht der elektromotorischen Kraft (EMK) der Zelle (Abb. 9/3 und 9/4). Für freiwillig ablaufende Redoxreaktionen muss die EMK positiv sein ($\Delta E > 0$). Dies ist nur realisiert, wenn die Halbzelle, die Elektronen aufnimmt, ein *positiveres* Reduktionspotenzial hat ($E_{Kathode}$) als die, die Elektronen abgibt (E_{Anode}). Die Differenz der Reduktionspotenziale der Halbzellen (☞ Kap. 9.9) beträgt $\Delta E_{Zelle} = E_{Kathode} - E_{Anode}$.

Das Maß für die Triebkraft einer Redoxreaktion ist die Änderung der *Gibbs-Energie* (ΔG, ☞ Kap. 6.4.4). Nur bei negativen ΔG-Werten ($\Delta G < 0$) ist eine Reaktion *exergon* und läuft freiwillig (spontan) ab. Hierzu muss die *Potenzialdifferenz* ΔE positiv sein ($\Delta E > 0$). Der Zusammenhang zwischen ΔG und ΔE ist nachfolgend angegeben.

$\Delta E = E_{Kathode} - E_{Anode}$	Freiwillige Reaktion: $\Delta E > 0$	$E_{Kathode}$, E_{Anode} = Reduktionspotenziale
$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$	Freiwillige Reaktion: $\Delta G < 0$	z = Zahl der übertragenen Elektronen F = 96 485 C/mol (Faraday-Konstante) ΔE in Volt, ΔG in J/mol



Stoffwechselenergie als Stromquelle

In jüngster Zeit ist eine Mini-Batterie entwickelt worden, die nur mit Körperflüssigkeiten läuft, d. h. im Körper permanent einsatzbereit ist. Der erzeugte Strom kann Sensoren betreiben, die den Gesundheitszustand überwachen, z.B. bei der Blutzucker-Kontrolle. Die elektrochemische Zelle muss in Kontakt mit Glucose-haltiger Körperflüssigkeit stehen und produziert den Strom aus der Glucose-Sauerstoff-Reaktion. Die Zelle besteht aus zwei Kohlenstoff-Fasern, die beide über Enzym-Polymerschichten mit Glucoseoxidase ummantelt sind. Auf einer Seite entzieht das Enzym der Glucose Elektronen *(Oxidation)*, die über die äußere Verbindung zur anderen Elektrode wandern, wo sie durch das Enzym an den gelösten Sauerstoff angelagert werden *(Reduktion)*. Solche Zellen müssen klein sein und bei der Temperatur, dem Säuregehalt und der Salzkonzentration des Blutes arbeiten.

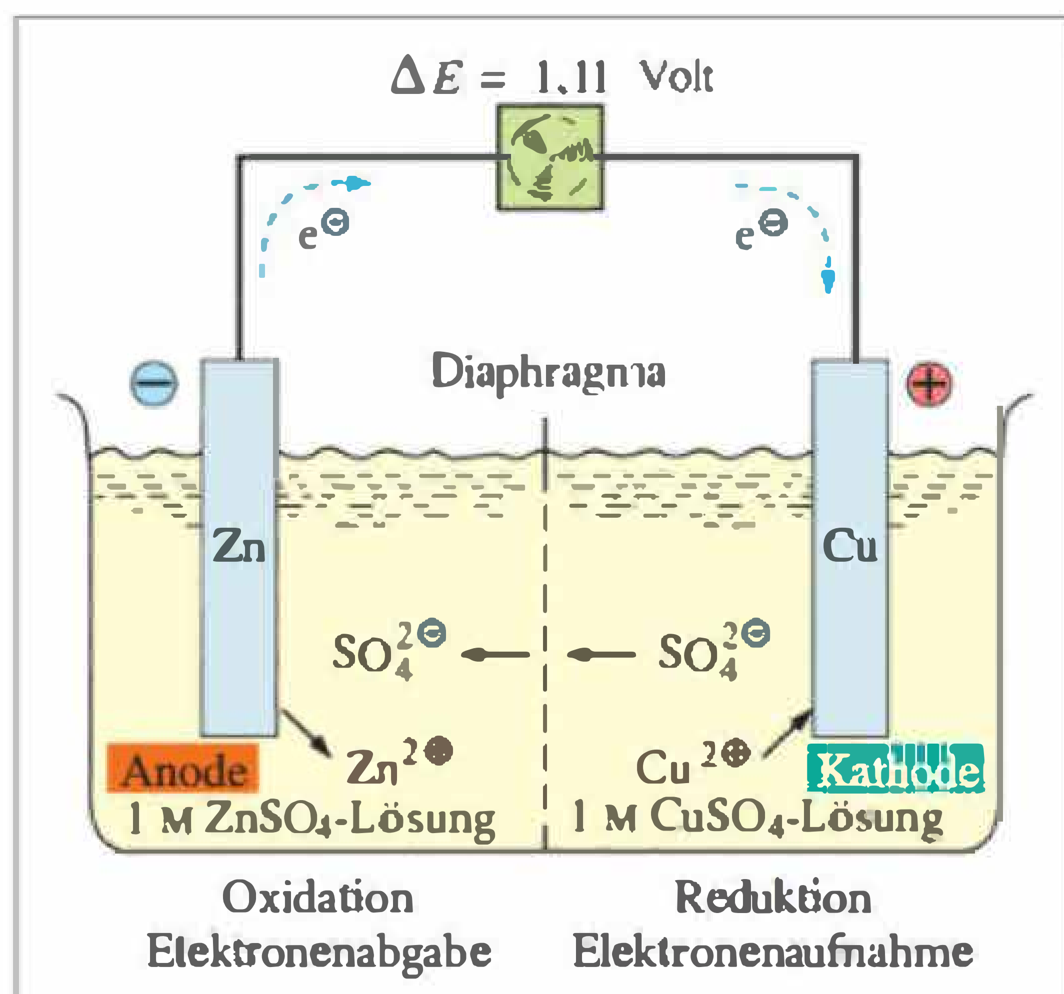


Abb. 9/3 Daniell-Element ($Zn/Zn^{2+}//Cu^{2+}/Cu$).

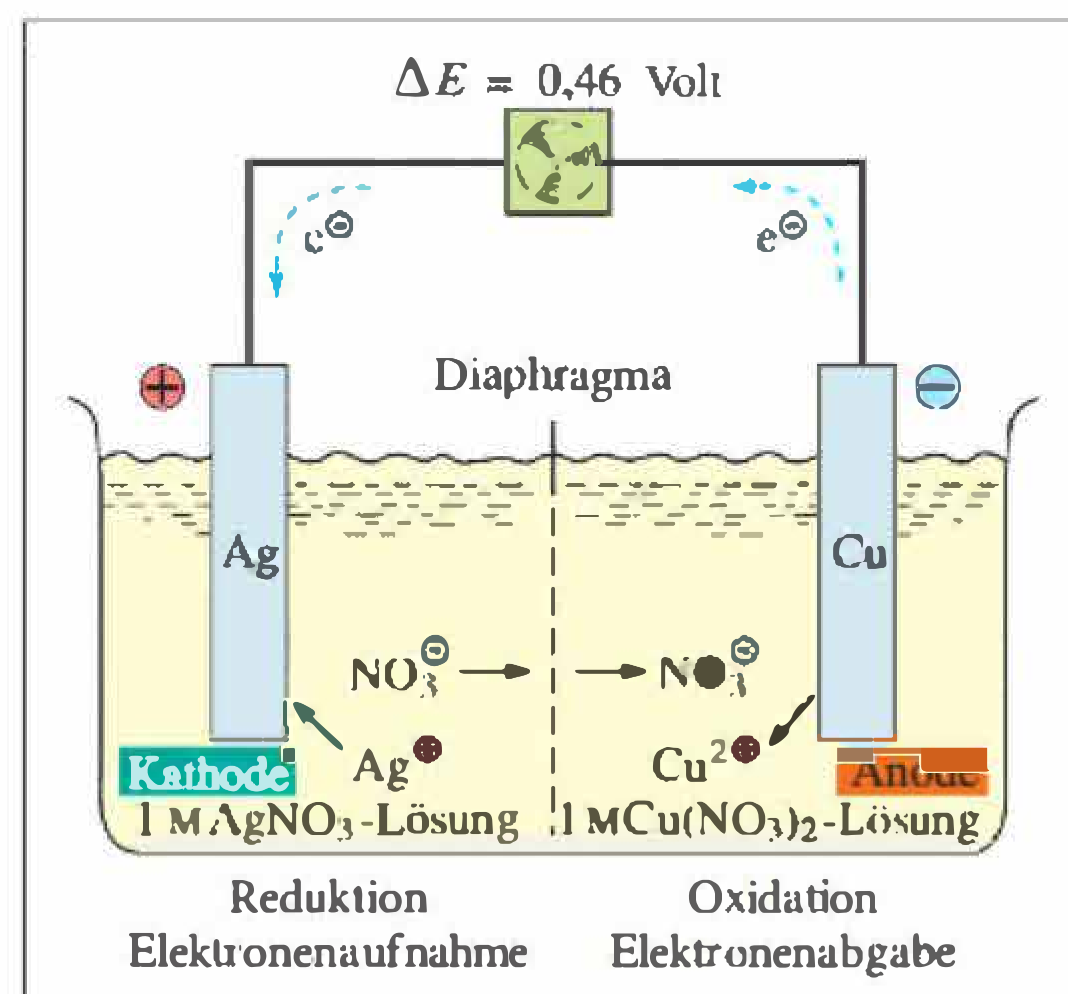


Abb. 9/4 Kupfer/Silber-Zelle ($Cu/Cu^{2+}//Ag^{+}/Ag$).

9.9 Elektrodenpotenziale

Halbzellen. Halbzellen verschiedener Metalle unterscheiden sich in ihrem Potenzial. Dies hängt u. a. ab von der *Elektronenkonfiguration* der Metallatome, vom Aufbau des Metallgitters und von der Hydratation der Ionen in der wässrigen Lösung, die die Elektrode umgibt, d. h., jedes Metall verhält sich etwas anders. An der Metalloberfläche (Grenzfläche), wo Metall und Metallionen in Kontakt stehen, spielen sich lokale Elementarprozesse ab, die zu einem für jedes Metall charakteristischen Elektrodenpotenzial führen. Dies kann partiell *positiv* sein, wenn sich an der Metalloberfläche Metallionen aus der Lösung an das Metallgitter anlagern (Reduktionsreaktion). Oder das Elektrodenpotenzial ist partiell *negativ*, wenn Metallionen das Metallgitter verlassen (Oxidationsreaktion).

Elektrodenpotenzial

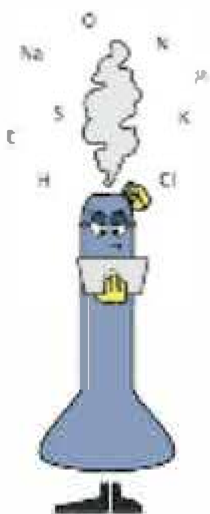
Das absolute Potenzial einer Halbzelle lässt sich jedoch nicht bestimmen, weil man nur *Potenzialdifferenzen* messen kann. Aus diesem Grund wurde eine *Referenz-Halbzelle als* Bezugselektrode definiert, deren Potenzial man willkürlich gleich null setzt. Dieser Kniff erlaubt es, für sämtliche Halbzellen ein Potenzial anzugeben, das letztlich die Potenzialdifferenz $\Delta E = E_{Kathode} - E_{Anode}$ zur Bezugselektrode beschreibt.

Normalwasserstoff-elektrode

Die Referenz-Halbzelle ist die Normalwasserstoffelektrode. Sie besteht aus einer Platinelektrode, die bei 25 °C (= 298 K) in eine Säurelösung mit $c(H_3O^{\oplus}) = 1$ mol/L (pH = 0) eintaucht und von Wasserstoffgas bei 1013 hPa Druck umspült wird (Abb. 9/5 und 9/6). Die Redox-Teilreaktion, deren Gleichgewicht sich an der Platinoberfläche einstellt, lautet:



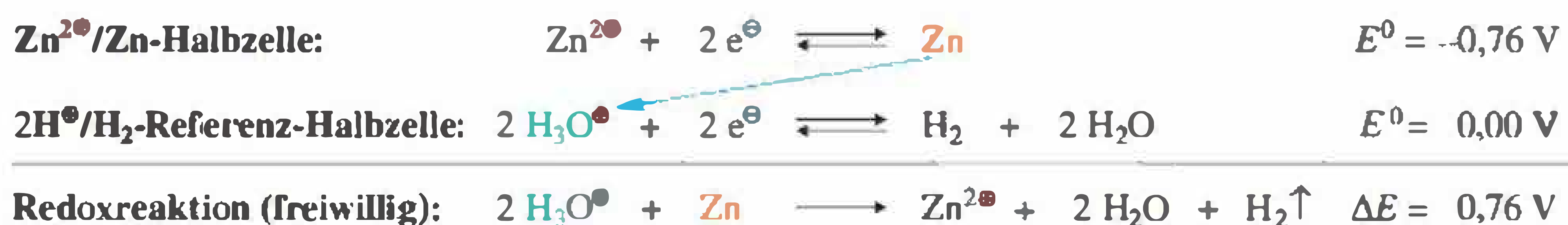
$$2\,H_3O^{\oplus} + 2\,e^{\ominus} \rightleftharpoons H_2 + 2\,H_2O \qquad E^0 = 0{,}00\ \text{V}\ (2\,H^{\oplus}/H_2\text{-Halbzelle als Bezugelektrode})$$



! Die Normalwasserstoffelektrode ist die Standard-Bezugselektrode zur Bestimmung von Normalpotenzialen. Die $2H^{\oplus}/H_2$-Halbzelle besteht aus einer Platinelektrode, die von Wasserstoff (Druck: 1 bar = 1013 hPa) bei 25 °C umspült wird und in die Lösung einer starken Säure (Konzentration: $c = 1$ mol/L entsprechend pH = 0) eintaucht. Das dann herrschende Potenzial der Halbzelle wird gleich Null gesetzt ($E^0 = 0{,}00$ Volt).

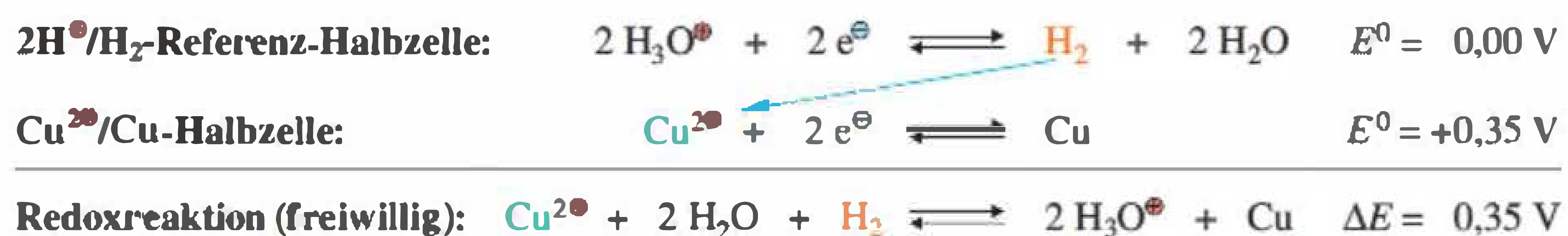
Bei Kontakt der Referenz-Halbzelle mit anderen Halbzellen kann der Elektronenfluss im äußeren Draht in Abhängigkeit vom anderen Redoxpaar in zwei Richtungen erfolgen.

Negatives Potenzial (Abb. 9/5): Die Elektronen fließen von der anderen Halbzelle *zur* Normalwasserstoffelektrode gemäß der „Bergab-Regel" (z. B. vom Zn zum $H_3O^{\oplus}$), das Potenzial erhält ein negatives Vorzeichen. Es entstehen $Zn^{2\oplus}$-Ionen und Wasserstoff.



$Zn^{2\oplus}/Zn$-Halbzelle:	$Zn^{2\oplus} + 2\,e^{\ominus} \rightleftharpoons Zn$	$E^0 = -0{,}76$ V
$2H^{\oplus}/H_2$-Referenz-Halbzelle:	$2\,H_3O^{\oplus} + 2\,e^{\ominus} \rightleftharpoons H_2 + 2\,H_2O$	$E^0 = 0{,}00$ V
Redoxreaktion (freiwillig):	$2\,H_3O^{\oplus} + Zn \longrightarrow Zn^{2\oplus} + 2\,H_2O + H_2\uparrow$	$\Delta E = 0{,}76$ V

Positives Potenzial (Abb. 9/6): Die Elektronen fließen *von* der Normalwasserstoffelektrode zur anderen Halbzelle (z. B. vom H_2 zum $Cu^{2\oplus}$), das gemessene Potenzial erhält ein positives Vorzeichen. Es entstehen metallisches Kupfer und $H_3O^{\oplus}$-Ionen.



$2H^{\oplus}/H_2$-Referenz-Halbzelle:	$2\,H_3O^{\oplus} + 2\,e^{\ominus} \rightleftharpoons H_2 + 2\,H_2O$	$E^0 = 0{,}00$ V
$Cu^{2\oplus}/Cu$-Halbzelle:	$Cu^{2\oplus} + 2\,e^{\ominus} \rightleftharpoons Cu$	$E^0 = +0{,}35$ V
Redoxreaktion (freiwillig):	$Cu^{2\oplus} + 2\,H_2O + H_2 \rightleftharpoons 2\,H_3O^{\oplus} + Cu$	$\Delta E = 0{,}35$ V

Das tatsächliche Potenzial E einer beliebigen Halbzelle ist u. a. von der Konzentration der Metallionen in der Elektrodenlösung abhängig. Zum Vergleich verschiedener Halbzellen

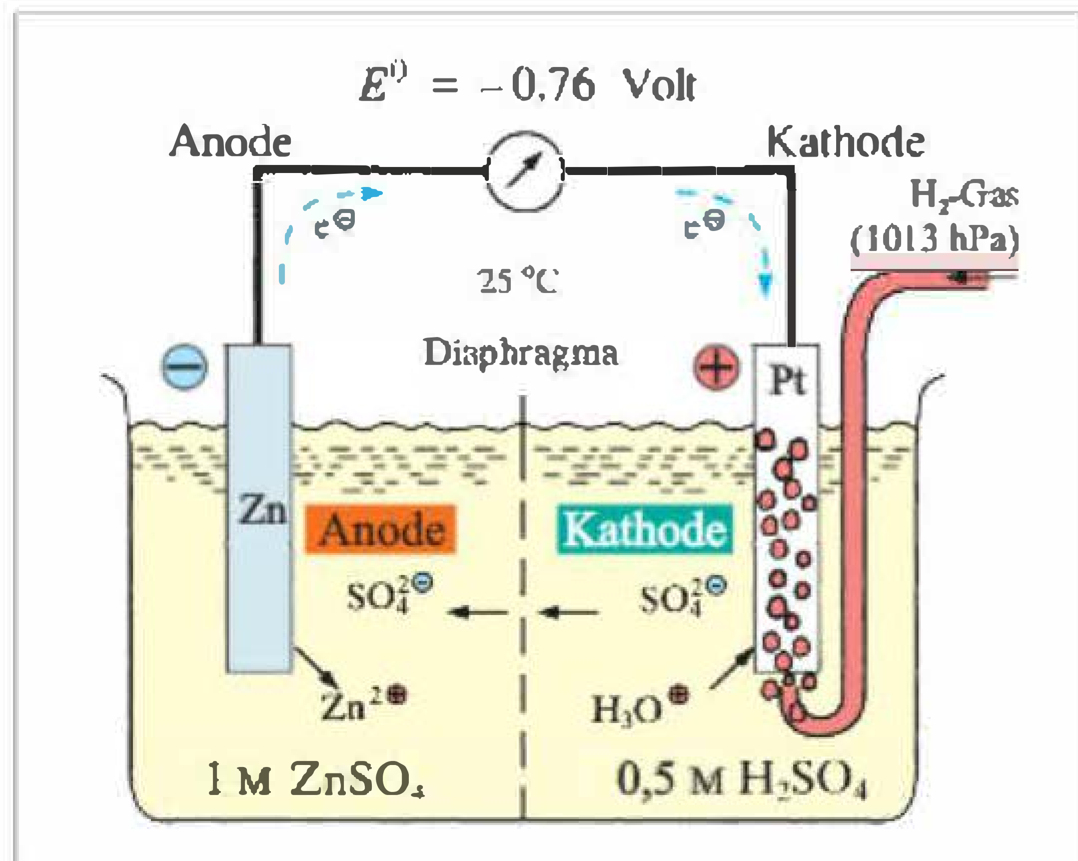


Abb. 9/5 Normalwasserstoffelektrode in Verbindung mit einer Standard-Zinkelektrode.

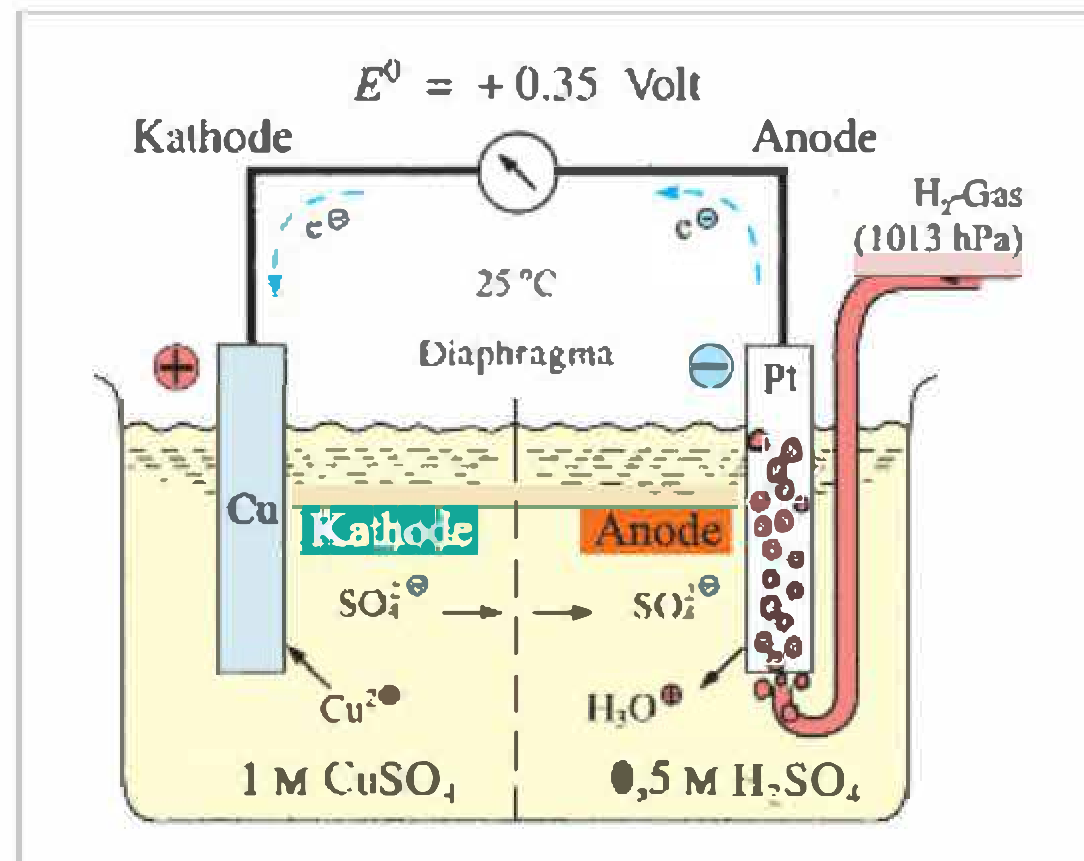


Abb. 9/6 Normalwasserstoffelektrode in Verbindung mit einer Standard-Kupferelektrode.

Normalpotenzial

muss man für jede Halbzelle das Normalpotenzial (E^0) definieren. Dazu taucht man die Metallelektrode unter Standardbedingungen (1013 hPa, 25 °C) in eine 1 molare (1 M) Metallsalzlösung ein und bestimmt die Potenzialdifferenz zur Normalwasserstoffelektrode.

Die E^0-Werte sind charakteristische Konstanten für ein Redoxpaar und zugleich ein Maß für die Oxidations- bzw. Reduktionskraft eines Redoxpaares. Bei den oben genannten Beispielen wurden die E^0-Werte schon angegeben und Sie verstehen jetzt, wie es zur elektrochemischen Spannungsreihe (Tab. 9/1) kommt.

> **!** Standardbedingungen für das Normalpotenzial E^0 einer Halbzelle:
> Druck: 1013 hPa, Temperatur: 25 °C, Konzentration: 1 mol/L

Leistung einer elektrochemischen Zelle. Die elektromotorische Kraft (EMK) eines Redoxsystems entspricht der Potenzialdifferenz (ΔE), die zwischen den Elektroden der beiden Halbzellen herrscht. Mit der Gleichung $\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$ kommt man zur Aussage, wie viel Energie eine elektrochemische Zelle maximal freisetzen kann.

Wie lässt sich nun vorhersagen, ob eine Redoxreaktion bei der Kombination zweier Halbzellen Arbeit leisten kann, d. h. unter Energieabgabe ($\Delta G < 0$) verläuft? Wir wollen diese Frage an Hand der elektrochemischen Zellen in Abb. 9/3 und 9/4 exemplarisch beantworten. Die drei Redoxpaare reihen sich in der Spannungsreihe wie folgt untereinander, die beiden blauen Pfeile folgen der *„Bergab-Regel"* (☞ Kap. 9.5):

Ox		Red	E^0
$Zn^{2\oplus} + 2\,e^{\ominus}$	$\rightleftharpoons$	Zn	−0,76 V
$Cu^{2\oplus} + 2\,e^{\ominus}$	$\rightleftharpoons$	Cu	+0,35 V
$Ag^{\oplus} + e^{\ominus}$	$\rightleftharpoons$	Ag	+0,81 V

Das angegebene Potenzial E^0 mit seinen Vorzeichen bezieht sich immer auf den Reduktionsprozess einer Teilreaktion:

oxidierte Form (Ox) + $z\,e^{\ominus}$  reduzierte Form (Red).

Reduktionspotenzial

In der Spannungsreihe (Tab. 9/1) findet man stets das Reduktionspotenzial. Man muss die reversiblen Teilreaktionen von links nach rechts lesen, damit das Vorzeichen für E^0 stimmt.

Die Elektronen fließen freiwillig von oben rechts nach unten links (Bergab-Regel), d.h. von der reduzierten Form *(Red)* des Redoxpaares mit negativerem E^0-Wert zur oxidierten Form *(Ox)* des Redoxpaares mit positiverem E^0-Wert. Für eine freiwillig ablaufende Reaktion muss die Potenzialdifferenz ΔE immer positiv sein.

Daniell-Element: $Zn/Zn^{2+}//Cu^{2+}/Cu$ (Abb. 9/3)

Die Potenzialdifferenz für das Daniell-Element ergibt sich aus der Differenz der E^0-Werte:

$$\Delta E = E_{Kathode} - E_{Anode} = E^0_{Cu} - E^0_{Zn} = 0{,}35 - (-0{,}76) = 1{,}11\ \text{V}$$

Kathode bedeutet, beim Redoxpaar Cu^{2+}/Cu wird reduziert (Cu^{2+} zu Kupfer).
Anode bedeutet, beim Redoxpaar Zn^{2+}/Zn wird oxidiert (Zink zu Zn^{2+}).

Kupfer/Silber-Zelle: $Cu/Cu^{2+}//Ag^{+}/Ag$ (Abb. 9/4)

$$\Delta E^0 = E^0_{Kathode} - E^0_{Anode} = E_{Ag} - E_{Cu} = 0{,}81 - 0{,}35 = 0{,}46\ \text{V}$$

Kathode bedeutet, beim Redoxpaar Ag^{+}/Ag wird reduziert (Ag^{+} zu Silber).
Anode bedeutet, beim Redoxpaar Cu^{2+}/Cu wird oxidiert (Kupfer zu Cu^{2+}).

Vergleich der vorgenannten elektrochemischen Zellen: Aus der Kupfer/Silber-Zelle gewinnt man unter Standardbedingungen weniger Energie als beim Daniell-Element.

unedle Metalle

Einordnung der Metalle. Metalle bezeichnet man als unedel, wenn sie in der Spannungsreihe (☞ Tab. 9/1) oberhalb des Wasserstoffs stehen. Sie haben ein *negatives* Normalpotenzial. Sie können Elektronen an H_3O^{+}-Ionen (bzw. H^{+}) abgeben und sich somit in starken Säuren unter Wasserstoffentwicklung lösen. Beispiele sind *Magnesium, Zink* oder *Eisen*. Mit anderen Worten:

! Unedle Metalle haben eine starke Reduktionskraft, sie werden leicht oxidiert.

Halbedel- und Edelmetalle stehen in der Spannungsreihe (☞ Tab. 9/1) unterhalb des Wasserstoffs. Sie haben ein *positives* Normalpotenzial und besitzen eine schwächere Reduktionskraft, ihre Kationen hingegen sind eher Oxidationsmittel. Je nach E^0-Wert sind Metalle *halbedel* (z.B. Cu), weil sie noch mit Sauerstoff reagieren können, oder man spricht von *Edelmetallen* (z.B. Ag, Au).

Beispiel:
Reagiert Kupfer mit 1 M Salzsäure?

$$\Delta E^0 = E^0_{Kathode} - E^0_{Anode} = E^0_{H_2} - E^0_{Cu} = 0{,}00 - 0{,}35 = -0{,}35\ \text{V}$$

Die Potenzialdifferenz ist negativ, entsprechend ist $\Delta G > 0$.
Antwort: Nein. Kupfer reagiert *nicht* mit 1 M Salzsäure.

9

9.10 Nernst-Gleichung

Halbzellen, die nicht den Standardbedingungen entsprechen, haben ein wirksames Potenzial E, das von E^0 verschieden ist. E hängt u.a. von der Konzentration an oxidierter Form *(Ox)* und reduzierter Form *(Red)* des Redoxpaares ($Ox + z\,e^{-} \rightleftharpoons Red$) in den Elektrodenlösungen ab. Die mathematische Beziehung lautet:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}\ \text{Volt}$$

R = Gaskonstante
T = Temperatur (in K)
z = Zahl der übertragenen e^{-}
F = Faraday-Konstante

Arbeitet man bei 25 °C, zieht man die Gaskonstante R und die Faraday-Konstante F zusammen und wandelt den natürlichen in den dekadischen Logarithmus um, dann erhält man den Faktor 0,06 mit der Einheit Volt. Dies führt zur *Nernst-Gleichung*.

Nernst-Gleichung

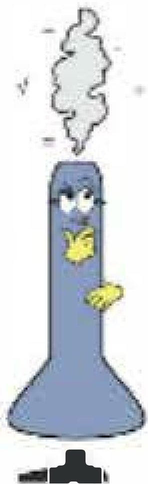
Nernst-Gleichung	$E = E^0 + \frac{0{,}06\ \text{V}}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$	E (in Volt: wirksames Potenzial) E^0 (in Volt: Normalpotenzial)

Die Nernst-Gleichung ermöglicht also, den Einfluss der Konzentrationen der Partner eines Redoxpaares auf das Redoxpotenzial einer Halbzelle anzugeben. Wie ändert sich das Potenzial E, wenn *keine* Standardbedingungen vorliegen?

Anwendungsbeispiele. Kombiniert man zwei Halbzellen, die von den Standardbedingungen abweichen, berechnet man zunächst das Potenzial E der Halbzellen mit Hilfe der Nernst-Gleichung und dann die Potenzialdifferenz ΔE.

Beispiel 1:
Welches Redoxpotenzial hat eine Zn^{2+}/Zn-Halbzelle mit einer 0,1 M Zinksulfatlösung? Das wirksame Potenzial E dieser Halbzelle errechnet sich wie folgt:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76\ \text{V} + \frac{0{,}06\ \text{V}}{z} \lg \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn]}$$



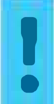
Bei Metallen setzt man die Konzentration der reduzierten Form immer gleich 1, also gilt für die Gleichung $[Zn] = 1$. Da zwei Elektronen vom Zink abgegeben werden, ergibt sich:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76 + 0{,}03 \lg [Zn^{2+}] = -0{,}76 - 0{,}03 = -0{,}79\ \text{V}$$

Durch Verdünnen der Metallsalzlösung (1 mol auf 0,1 mol) wird das wirksame Potenzial der Halbzelle im Vergleich zum Normalpotenzial ($E^0 = -0{,}76$ V) *negativer*, die Reduktionskraft des Zinks nimmt *zu*.

Dieses Ergebnis führt zu folgender Situation: Bringt man zwei Halbzellen desselben Redoxpaares in Kontakt, die sich lediglich in der Konzentration der Metallsalzlösungen im jeweiligen Elektronenraum unterscheiden (z. B. 1 M/0,1 M), dann bildet sich zwischen den Halbzellen ein Potenzial aus und es fließen Elektronen, bis sich die Metallsalzkonzentrationen in den beiden Halbzellen ausgeglichen haben und ΔE zu null wird. Man spricht von einer Konzentrationskette.

Konzentrationskette



Konzentrationsketten sind elektrochemische Zellen, deren Halbzellen gleiche Zusammensetzung, aber unterschiedliche Konzentrationen aufweisen. Solche Zellen können bis zum Ausgleich der Konzentrationen Arbeit leisten.

Beispiel 2:
Wie wandern die Elektronen zwischen Ag^{+}/Ag-Halbzellen mit verschiedener Ag^{+}-Konzentration in den Elektrodenräumen bei 25 °C?
Antwort: Werden zwei Ag^{+}/Ag-Halbzellen zu einer elektrochemischen Zelle verbunden, in der die Halbzellen sich in der Ag^{+}-Konzentration unterscheiden (z. B. A: 1 M; B: 0,002 M), so kann diese Zelle Arbeit leisten, weil es einen freiwilligen Elektronenfluss gibt.

Berechnung der wirksamen Potenziale der Halbzellen bei 25 °C:

Halbzelle A: $E_A = E^0 = +0{,}81\ \text{V}$

Halbzelle B: $E_B = 0{,}81\ \text{V} + \frac{0{,}06\ \text{V}}{1} \lg \frac{0{,}002}{1} = 0{,}81\ \text{V} - 0{,}22\ \text{V} = +0{,}59\ \text{V}$

9

Die Elektronen fließen hier von Halbzelle B mit der niedrigeren $Ag^{\oplus}$-Konzentration zu Halbzelle A, d. h., in Halbzelle A findet vornehmlich die *Reduktion* (= Kathode) statt, in Halbzelle B die *Oxidation* (= Anode). Das Anfangspotenzial bei dieser Konzentrationskette beträgt:

$$\Delta E = E_{Kathode} - E_{Anode} = E_A - E_B = 0{,}81 - 0{,}59 = 0{,}22\ V$$

Es wird deutlich, dass das Normalpotenzial des für die Konzentrationskette gewählten Redoxpaares rechnerisch herausfällt. Die Berechnung von ΔE vereinfacht sich wie folgt:

$$\Delta E = E_A - E_B = \frac{0{,}06\ V}{1} \lg \frac{[Ag^{\oplus}]_{größer}}{[Ag^{\oplus}]_{kleiner}} = 0{,}06 \lg \frac{1}{0{,}002} = +0{,}22\ V$$

Entladen. Sobald der Elektronenfluss in der Konzentrationskette einsetzt, vermindert sich die $Ag^{\oplus}$-Konzentration in Halbzelle A, während sie in Halbzelle B ansteigt. Die Potenzialdifferenz ΔE wird mit der Zeit kleiner. Sobald $\Delta E = 0$ erreicht ist, fließen keine Elektronen mehr. Die elektrochemische Zelle hat sich entladen.

Aufladen. Legt man an eine elektrochemische Zelle, die sich entladen hat ($\Delta E = 0$), einen Gleichstrom mit ausreichender Spannung an, so kann man die Umkehr des vorher freiwillig abgelaufenen Elektronenflusses erzwingen und das ursprüngliche Potenzial der Konzentrationskette wieder aufbauen. Man bezeichnet diesen Vorgang als das *Aufladen einer elektrochemischen Zelle* (z. B. eines Akkus). Die Energie für das Aufladen stammt von der verwendeten Gleichstromquelle.

9.11 Redox- und Säure-Base-Reaktionen im Vergleich

Es gibt eine auffällige *Parallelität* zwischen Redox- und Säure-Base-Reaktionen (Tab. 9/3). Bei beiden werden *Elementarteilchen* übertragen, einmal Elektronen, einmal Protonen.

Die Elektronen bei den Redoxreaktionen entstammen den Valenzelektronen des einen Redoxpartners (Donator) und gehen in die Elektronenhülle des anderen Redoxpartners (Akzeptor) über. Ein Proton bei einer Säure-Base-Reaktion wird frei, indem es die bindenden Elektronen in der Valenzschale des Donators (der Säure) zurücklässt. Das freigesetzte Proton lagert sich an ein Valenzelektronenpaar des Akzeptors (der Base) an.

Beiden Fälle verdeutlichen das *Prinzip chemischer Reaktionen*: Die Eigenschaften der Stoffe ändern sich aufgrund von Umordnungen in der *Elektronenhülle* der Reaktionspartner.

Tab. 9/3 Vergleich zwischen Redox- und Säure-Base-Reaktionen.

Redoxreaktion		Säure-Base-Reaktion
$e^{\ominus}$	übertragene Elementarteilchen	$H^{\oplus}$
Reduktionsmittel	Donator	Säure
Oxidationsmittel	Akzeptor	Base
E, E^0	Donatorstärke	pH, pK_s
$E = E^0 + \frac{0{,}06\ V}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$ (Nernst-Gleichung)	Konzentrationsabhängigkeit der Systeme	$pH = pK_s + \lg \frac{[Base]}{[Säure]}$ (Puffergleichung)

9

9.12 pH-Abhängigkeit von Redoxpotenzialen

9.12.1 Normalpotenziale bei pH = 7

Es gibt Redoxpaare, bei denen die Bildung der oxidierten Form mit der Freisetzung von Protonen einhergeht, die sich an Wasser zum $H_3O^{\oplus}$ anlagern. In diesen Fällen ist das Potenzial der Halbzelle u. a. auch von der Hydroniumionen-Konzentration $[H_3O^{\oplus}]$, d. h. vom pH-Wert der Lösung, abhängig.

Wasserstoffelektrode. Die *Wasserstoffelektrode* selbst zeigt die pH-Abhängigkeit besonders deutlich:



$$2\,H_3O^{\oplus} + 2\,e^{\ominus} \rightleftharpoons H_2 + 2\,H_2O$$

Bei Anwendung der Nernst-Gleichung ergibt sich für das Potenzial *E*:

$$E_{2H^{\oplus}/H_2} = 0 + \frac{0{,}06\ V}{2} \lg \frac{[H_3O^{\oplus}]^2}{[H_2O]^2\,[H_2]}$$

Die Konzentration von H_2O ist praktisch konstant, formal wird sie gleich 1 gesetzt. Die Konzentration des Wasserstoffs, sofern man bei Normaldruck (1013 hPa) und bei 25 °C arbeitet, ist definitionsgemäß für die reinen Elemente gleich 1, also $[H_2] = 1$. Es bleibt:

pH-Abhängigkeit der Wasserstoffelektrode

$$E_{2H^{\oplus}/H_2} = 0 + \frac{0{,}06\ V}{2} \lg\,[H_3O^{\oplus}]^2 = 0{,}06 \lg\,[H_3O^{\oplus}]\ \text{Volt}$$

Da $pH = -\lg\,[H_3O^{\oplus}]$, gilt für das wirksame Potenzial der *Normalwasserstoff-Elektrode* (☞ Kap. 9.9):

! $E_{2H^{\oplus}/H_2} = -0{,}06\ pH$ Volt. Bei pH = 7 gilt dann: $E_{2H^{\oplus}/H_2} = -0{,}42$ Volt.

Die Normalwasserstoffelektrode ($E^0 = 0$ V) benötigt definitionsgemäß eine Säurelösung mit pH = 0 ($[H_3O^{\oplus}] = 1{,}0$ mol/L). Bei den vorherrschenden pH-Werten in der lebenden Zelle ergibt sich ein Potenzial von – 0,42 V.

! Die Reduktionskraft des Wasserstoffs ist bei pH = 7 stärker als in einem sauren Milieu.

In der Biochemie verlaufen Redoxprozesse mit organischen Metaboliten in der Regel unter Abgabe oder Aufnahme von 2 $H^{\oplus}$ und 2 $e^{\ominus}$. Es ist daher sinnvoll, die Reduktionspotenziale in diesen Fällen generell auf pH = 7 zu beziehen ($E^{0'}$) und die Normalpotenziale entsprechend umzurechnen ($E^{0'} = E^0 - 0{,}42$ V).

Sauerstoff-Halbzelle. Die *Sauerstoff-Halbzelle* in wässriger Lösung ist ein zweites Beispiel ($E^0 = +1{,}23$ V).



$$O_2 + 4\,H_3O^{\oplus} + 4\,e^{\ominus} \rightleftharpoons 2\,H_2O + 4\,H_2O$$

$$E_{O_2/O_2^{\ominus}} = 1{,}23\ V + \frac{0{,}06\ V}{4} \lg \frac{[O_2][H_3O^{\oplus}]^4}{[H_2O]^6}$$

Die Trennung der sechs Wassermoleküle auf der rechten Seite verdeutlicht, dass nur zwei Wassermoleküle bei der Reduktion entstehen. Aus O_2 werden durch Elektronenaufnahme 2 $O^{2\ominus}$, deren Ladung durch vier Protonen aus dem $H_3O^{\oplus}$-Pool ausgeglichen wird. Arbeitet man bei Normaldruck ($[O_2] = 1$) und setzt die Wasserkonzentration gleich 1, so gilt

$$E_{O_2/O_2^{\ominus}} = 1{,}23\ \text{V} + \frac{0{,}06\ \text{V}}{4}\ \lg\,[H_3O^{\oplus}]^4 = 1{,}23\ \text{V} + 0{,}06\ \text{V}\lg\,[H_3O^{\oplus}]$$

$$E_{O_2/O_2^{\ominus}} = 1{,}23\ \text{V} - 0{,}06\ \text{V pH}; \qquad E^{0'}\ (\text{bei pH} = 7) = +0{,}81\ \text{V}$$



Die Oxidationskraft des „klassischen" Oxidationsmittels Sauerstoff ist bei pH = 7 schwächer als in einem sauren Milieu (pH < 7).

9.12.2 pH-Bestimmung durch Potenzialmessung

Die pH-Abhängigkeit von Redoxpotenzialen kann zur Messung von pH-Werten benutzt werden. Im einfachsten Fall müsste man die Lösung mit einer *Wasserstoffelektrode* gegen das Potenzial einer Normalwasserstoffelektrode vermessen.

Chinhydron-Elektrode. Das verwendete Redoxpaar Chinon/Hydrochinon stammt aus der organischen Chemie (☞ Kap. 15). Wenn Chinon (oxidierte Form) und Hydrochinon (reduzierte Form) in gleicher Konzentration vorliegen, spricht man von Chinhydron.



$$\text{Chinon} + 2\,H_3O^{\oplus} + 2\,e^{\ominus} \rightleftharpoons \text{Hydrochinon} + 2\,H_2O \qquad E^0 = +0{,}70\ \text{V}$$

Die Anwendung der Nernst-Gleichung führt zu folgendem Potenzial:

$$E = E^0 + \frac{0{,}06\ \text{V}}{2}\ \lg \frac{[\text{Chinon}][H_3O^{\oplus}]^2}{[\text{Hydrochinon}]}$$

$$E = E^0 + 0{,}03\ \text{V}\ \lg \frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]} + 0{,}06\ \text{V}\lg\,[H_3O^{\oplus}]$$

$$E = E^0 + 0{,}03\ \text{V}\ \lg \frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]} - 0{,}06\ \text{V pH}$$

Taucht eine inerte Platinelektrode in eine Messlösung, die Chinon und Hydrochinon in gleicher Konzentration enthält, dann ist das Potenzial der Halbzelle nur noch vom pH-Wert der Messlösung abhängig. Bringt man diese Halbzelle mit einer Bezugselektrode in Kontakt, deren Potenzial bekannt ist, ergibt sich aus der Potenzialdifferenz der pH-Wert.

Glaselektrode

Glaselektrode. Heute werden pH-Messungen überwiegend mit der *Glaselektrode* ausgeführt. Hier wird nicht auf ein pH-abhängiges Redoxpaar zurückgegriffen, sondern auf dünne Membranen *spezieller Glassorten*, an denen ein Potenzial entsteht, wenn die Membran innen und außen von Lösungen mit unterschiedlichem pH-Wert benetzt wird. Innen hält man den pH-Wert durch eine Pufferlösung konstant und bringt dort eine geeignete *Ableitelektrode* (z. B. Ag/AgCl) in Membrannähe an. Nun kann man mit Hilfe einer äußeren *Bezugselektrode*, die mit in die Messlösung eintaucht und deren Potenzial nicht pH-abhängig ist, das Potenzial an der Glasmembran abgreifen.

Die innere Ableitelektrode reagiert also auf die pH-Änderung an der äußeren Membranseite und leitet das entstehende Potenzial weiter. Nach Eichung ist die gemessene *Potenzialdifferenz* dem pH-Wert der Messlösung proportional. Die heute verwendeten Einstabmessketten enthalten die eigentliche Glaselektrode und die Bezugselektrode (Kalomel-Elektrode: Hg/Hg_2Cl_2 in KCl-Lösung) in einem Bauelement (Abb. 9/7). Sie stehen über ein seitliches Diaphragma (poröse Keramikscheibe) mit der Lösung, deren pH-Wert zu messen ist, in Kontakt.

pH-Messung

pH-Bestimmungen, die auf der elektrochemischen Messung von Potenzialdifferenzen beruhen, sind sehr viel genauer (± 0,01 pH-Einheiten) als solche mit Hilfe von Indikatoren (± 0,3 pH-Einheiten, ☞ Kap. 8.6).

9

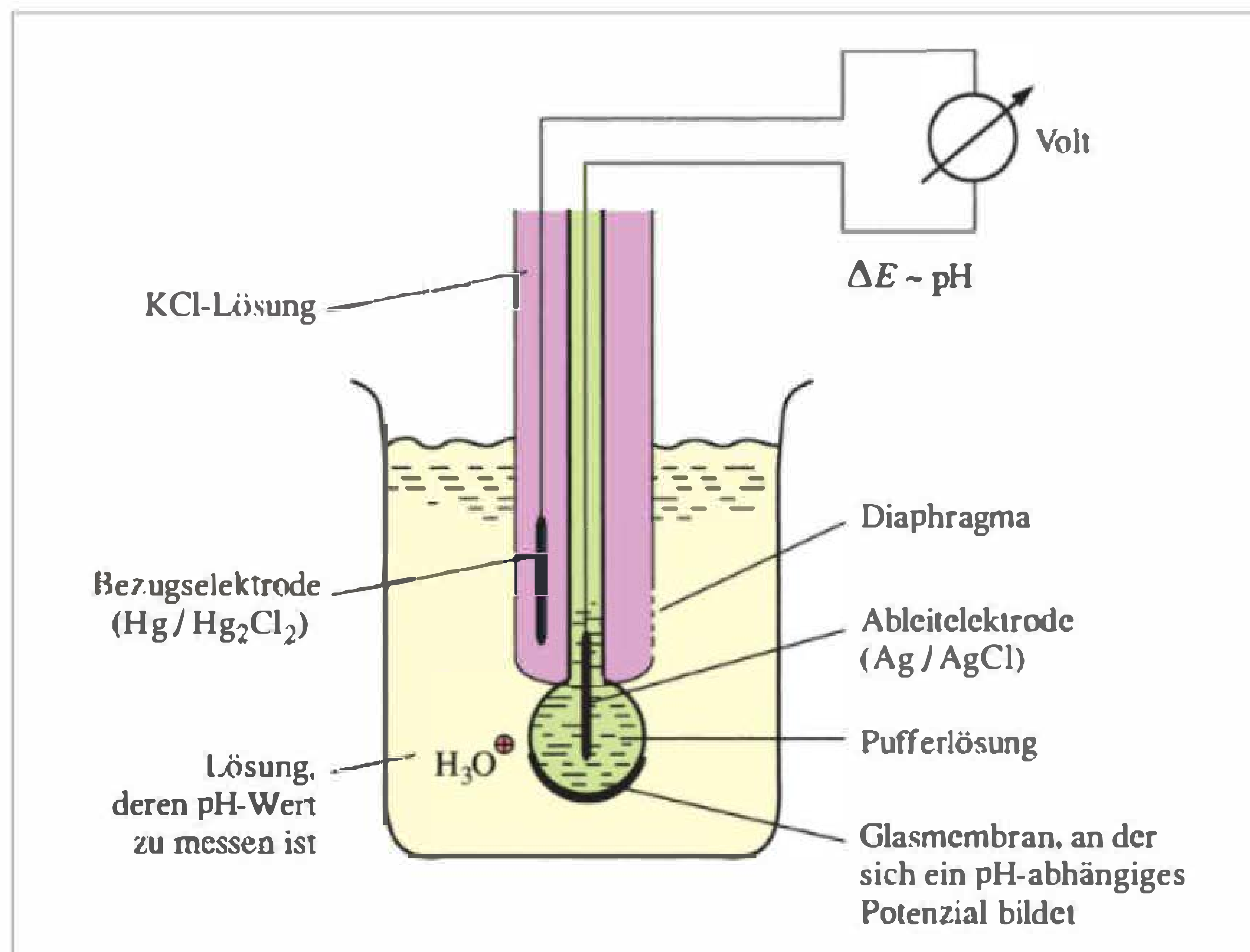
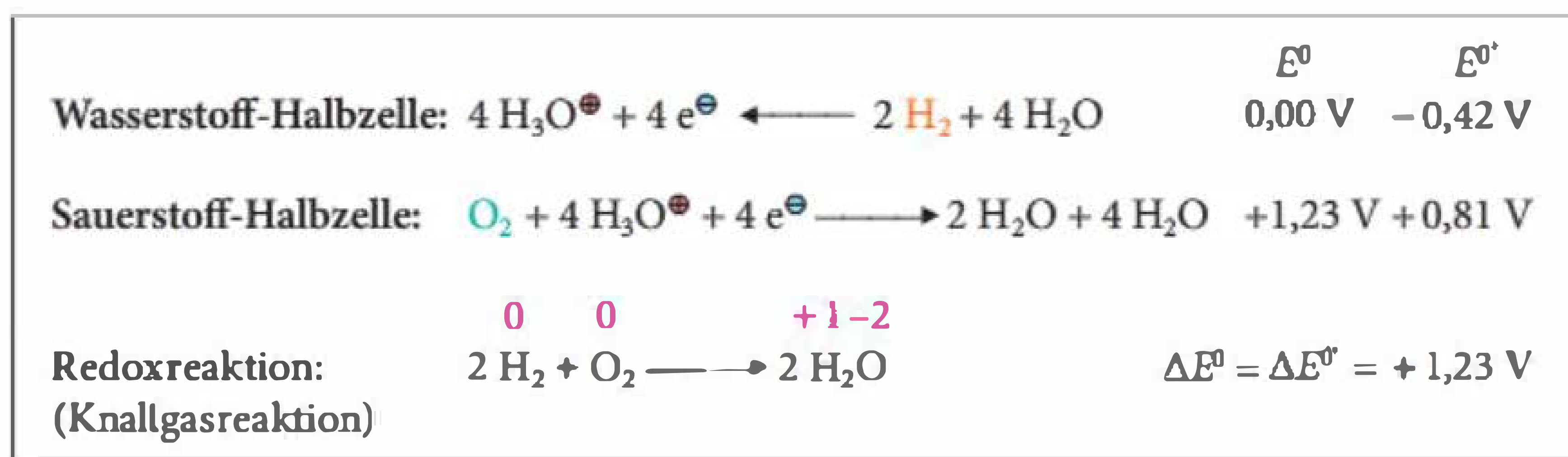


Abb. 9/7 Glaselektrode zur Messung von pH-Werten (Einstabmesskette).

9.13 Knallgasreaktion und Atmungskette

Knallgasreaktion

Bei allen Lebewesen, die Sauerstoff aufnehmen, wird die Stoffwechselenergie aus der Knallgasreaktion gewonnen.



		E^0	$E^{0'}$
Wasserstoff-Halbzelle:	$4\,H_3O^{\oplus} + 4\,e^{\ominus} \longleftarrow 2\,H_2 + 4\,H_2O$	0,00 V	−0,42 V
Sauerstoff-Halbzelle:	$O_2 + 4\,H_3O^{\oplus} + 4\,e^{\ominus} \longrightarrow 2\,H_2O + 4\,H_2O$	+1,23 V	+0,81 V
Redoxreaktion: (Knallgasreaktion)	$\overset{0}{2\,H_2} + \overset{0}{O_2} \longrightarrow 2\,\overset{+1\,-2}{H_2O}$	$\Delta E^0 = \Delta E^{0'} = +1{,}23$ V	

Die Potenzialdifferenz zwischen den Halbzellen bei 25 °C und 1013 hPa Druck beträgt $\Delta E = +1{,}23$ V. Mit diesem Wert lässt sich die Energie berechnen, die bei der Bildung von 1 mol Wasser frei wird:

$$\Delta G^{0'} = -z \cdot F \cdot \Delta E^{0'} = -4 \cdot 96{,}5 \cdot 1{,}23 = -474\ \text{kJ für 2 mol Wasser, es folgt: } -237\ \text{kJ/mol.}$$

Die Knallgasreaktion hat eine große Triebkraft, erkennbar daran, dass eine Mischung der Gase Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 2 : 1 beim Zünden explodiert. Bei pH = 7 findet der Elektronenfluss vom Wasserstoff zum Sauerstoff zwischen den Potenzialen −0,42 V und +0,81 V ab. An der Differenz von 1,23 V ändert sich nichts.

9



Klimaschützer im Auto und im Keller
Die Energie, die in der Knallgasreaktion steckt, irgendwie zu nutzen ist eine naheliegende Idee. Es entstehen *keine* umweltschädlichen Verbrennungsgase, nur Wasserdampf entweicht aus dem Schornstein oder Auspuff. Bei der technischen Umsetzung der Idee gibt es zwei Probleme:

Es muss *Wasserstoff* verfügbar sein. Der einfachste Weg dafür ist die *Elektrolyse des Wassers*, also die Umkehr der Knallgasreaktion. Dies aber macht ökonomisch und ökologisch nur Sinn, wenn die für die Wasserspaltung benötigte Energie günstig bereitgestellt werden kann (Sonne, Wind, Wasserkraft). Der Anteil sog. *erneuerbarer Energien* an der Stromerzeugung ist dafür heute jedoch noch zu klein.

Die Knallgasreaktion muss in ihrem Ablauf „gebändigt" werden, d.h., die freigesetzte Energie sollte nicht als Wärme anfallen, sondern besser als Gleichstrom, der im Auto einen Elektromotor antreibt oder im Haushalt für Licht und Heizung sorgt. Eine gesteuerte Verbrennung des Wasserstoffs mit Sauerstoff ermöglichen *Katalysatoren*, die zugleich den Strom leiten. Einen entsprechend konstruierten Reaktor bezeichnet man als Brennstoffzelle. Diese kann dann stationär (Heizung, Stromerzeugung) oder mobil (Auto, Raumfahrt) eingesetzt werden. Dafür gibt es inzwischen Anwendungsbeispiele. Da Brennstoffzellen ihren besten Wirkungsgrad erst bei höherer Betriebstemperatur erreichen, sind besondere Sicherheitsvorkehrungen erforderlich. An technischen Lösungen für eine gefahrlose, ökonomisch sinnvolle Nutzung wird gearbeitet.

Brennstoffzelle

Zelluläre Knallgasreaktion. Wasserstoff kommt in der Zelle zum Glück nicht frei vor, sondern ist an NADH (reduziertes Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid) gebunden. NADH ist der zelluläre Elektronendonator (☞ S. 409 und 418). Der Elektronenfluss geht jedoch nicht direkt zum Sauerstoff, die Elektronen werden in der so genannten *Atmungskette* stufenweise unter Einschaltung mehrerer Redoxpaare und Enzyme dorthin gelenkt. Dieser Prozess läuft in den Mitochondrien, den „Kraftwerken" der Zelle, ab (Abb. 9/8). Die Reaktionsgleichung für die Redoxreaktion lautet:

Mitochondrien



$$\text{NADH} + H^{\oplus} + {}^{1}/_{2}\ O_2 \longrightarrow \text{NAD}^{\oplus} + H_2O$$

NADH/H$^{\oplus}$ gibt 2 H$^{\oplus}$ und 2 $e^{\ominus}$ an den Sauerstoff ab. Um den 2 $e^{\ominus}$-Übergang zu verdeutlichen, taucht am Ende nur ein O-Atom auf, das zu $O^{2\ominus}$ wird. Rechnerisch stimmt dann alles. Da Sauerstoff als O_2 vorliegt, benötigt man für dessen vollständige Reduktion 4 $e^{\ominus}$ (s.o.). Um nicht alles zu verdoppeln, steht in der Gleichung ½ O_2.

Das Redoxpaar NAD$^{\oplus}$/NADH hat bei pH = 7 das Potenzial $E^0 = -0{,}32$ V. Die Potenzialdifferenz, die die Elektronen auf dem Weg zum Sauerstoff durchlaufen, beträgt somit $\Delta E^0 = 1{,}13$ V. Daraus ergibt sich für zwei Elektronen, die aus jedem Molekül NADH abgegeben werden, die Triebkraft der Reaktion pro mol Wasser:

$$\Delta G^{0'} = -2 \cdot 96{,}5 \cdot 1{,}13\ \text{kJ/mol} = -218\ \text{kJ/mol}.$$

Die zelluläre Knallgasreaktion läuft an der inneren *Mitochondrienmembran* ab. Der „Trick" der Natur besteht darin, dass es nirgends in der Zelle knallt, sondern dass die Elektronen in der Membran vom *Komplex I* (NADH-Dehydrogenase) stufenweise zu *Komplex IV* (Cytochrom-c-Oxidase) geleitet werden. Dabei wechseln verschiedene Redoxsysteme von der oxidierten in die reduzierte Form und wieder zurück (Abb. 9/8). Beim *Cytochrom* erfolgt der Wechsel zwischen komplex gebundenem $Fe^{2\oplus}$ und $Fe^{3\oplus}$ (☞ Kap. 21). Diese Schritte werden durch Cyanid-Ionen ($CN^{\ominus}$) blockiert. Beim Komplex IV *(Cytochrom-c-Reduktase)* kommt neben $Fe^{3\oplus}$ auch $Cu^{2\oplus}$ ins Spiel, das vorübergehend zu $Cu^{\oplus}$ reduziert wird.

Aus den Redoxpotenzialen E^0 ergibt sich, dass die Elektronen „bergab" wandern. Die dabei Schritt für Schritt frei werdende Energie wird in einem Protonengradienten gespeichert, der sich an der Membran ausbildet. Der *Matrixraum* (innen) wird leicht basisch, der *Intermembranraum* etwas sauer (Abb. 9/8), es entsteht ein Membranpotenzial. Der Rückfluss der Protonen durch das membrangebundene Enzym ATP-Synthase wird für die Bildung von ATP genutzt.

Protonengradient

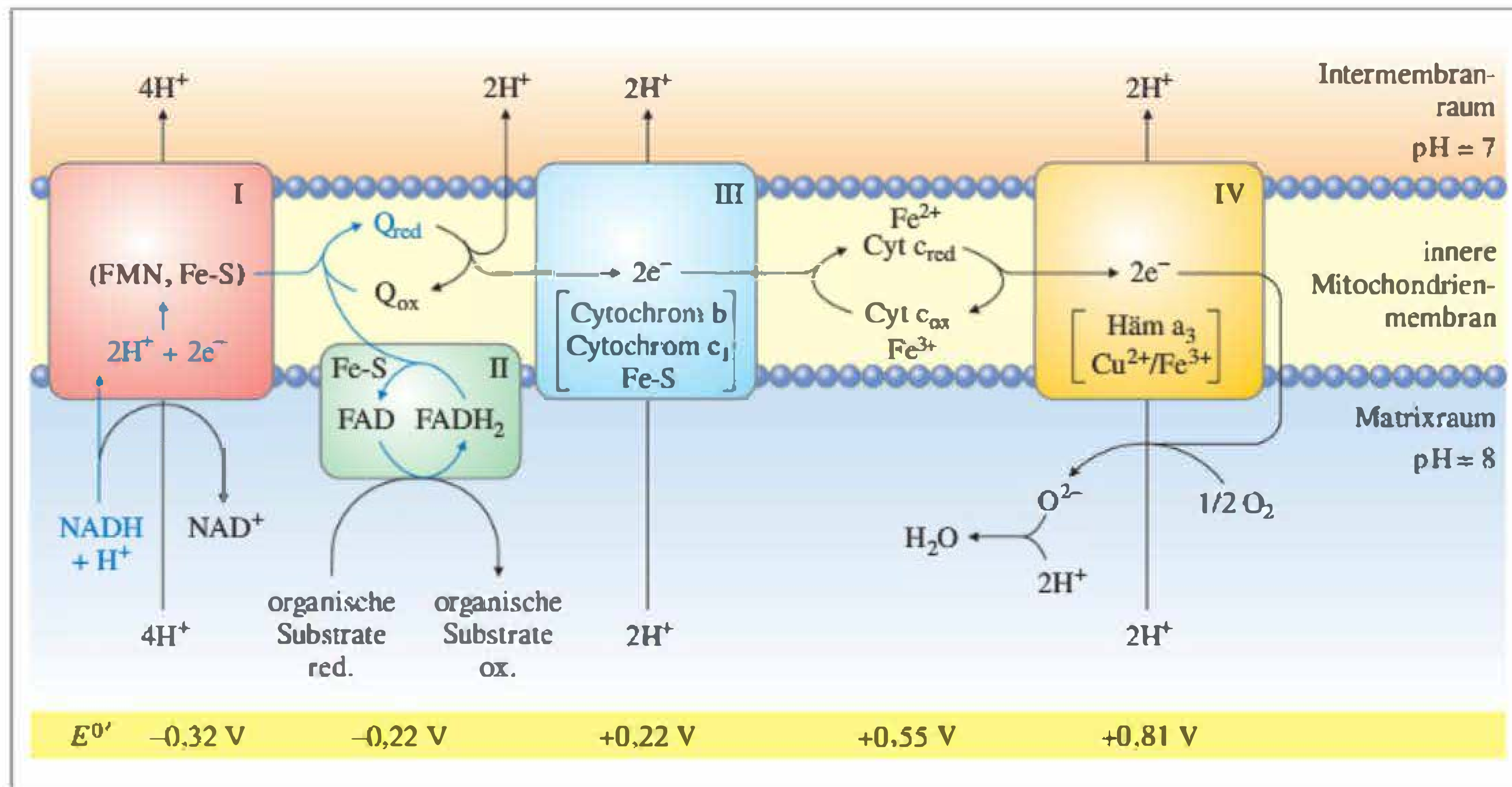
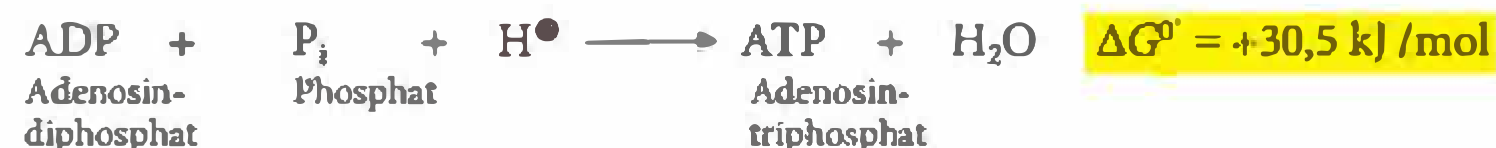


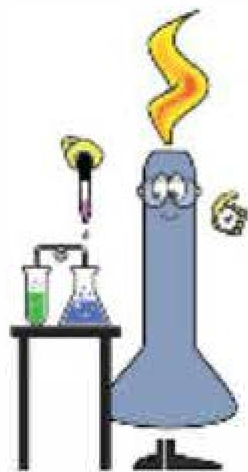
Abb. 9/8 Schema der Atmungskette. In der Membran fließen die **Elektronen** unter Beteiligung von vier redoxaktiven Proteinkomplexen (I bis IV) vom NADH bzw. $FADH_2$ zum Sauerstoff. Die frei werdende Energie wird genutzt, um Protonen durch die Membran zu transportieren. Der Protonengradient zwischen Matrixraum und Intermembranraum ist der Energiespeicher. (Q = Ubichinon; Fe-S = Eisen-Schwefel-Protein, ☞ S. 408; $FADH_2$ ☞ Kap. 21.5).

ATP (Adenosintriphosphat) ist die universelle „*Energiewährung*" aller Lebewesen. Für seine Bildung aus ADP werden 30,5 kJ/mol benötigt. Diese Energie ist dann als chemische Energie im ATP gespeichert und steht an anderer Stelle im Stoffwechsel wieder zur Verfügung.



$$\underset{\text{Adenosindiphosphat}}{ADP} + \underset{\text{Phosphat}}{P_i} + H^{\bullet} \longrightarrow \underset{\text{Adenosintriphosphat}}{ATP} + H_2O \quad \Delta G^{0'} = +30{,}5\ \text{kJ/mol}$$

> **!** Die Atmungskette im Energiestoffwechsel von Lebewesen ist eine Folge von gekoppelten Redoxreaktionen, die durch spezifische Enzyme katalysiert werden und in deren Verlauf NADH (gebundener Wasserstoff) durch Luftsauerstoff oxidiert wird. Die dabei frei werdende Energie wird als ATP gespeichert.



Wirkungsgrad bei der Energieumwandlung. Unseren Berechnungen nach könnten bei der Oxidation von 1 mol *NADH* in der *Atmungskette* ungefähr 7 mol ATP entstehen (218 : 30,5 = 7,1). Real entstehen in der Zelle jedoch nur ca. 3 mol ATP. Wenn Sie jetzt den Schluss ziehen, dass der Wirkungsgrad bei der zellulären Energiegewinnung unter 50% liege, dann ist dies etwas voreilig. Abgesehen davon, dass *kein* Verbrennungsmotor diesen Wirkungsgrad erreicht, müssen Sie in Betracht ziehen, dass die *Atmungskette* nicht unter Standardbedingungen abläuft. Kein Redoxpartner wird in den Mitochondrien je in 1 molarer Lösung vorliegen und die Konzentrationsverhältnisse für [Ox] und [Red] der beteiligten Redoxpaare können sehr verschieden sein. Da diese Daten nicht exakt bestimmbar sind, ist man auf Schätzungen angewiesen. Diese führen dazu, dass der Wirkungsgrad bei der Energiegewinnung in den Mitochondrien bei über 70% liegen sollte.

9



Power für die Zellen

Die Mitochondrien, halbautonome Zellorganellen mit eigener DNA und RNA, sind die Kraftwerke der Zelle. Man vermutet heute, dass die Mitochondrien ehemals *Bakterien* waren, die in frühe einzellige Lebensformen einwanderten und ihre Fähigkeiten zur Verfügung stellten *(Endosymbionten-Hypothese)*. In den Mitochondrien wird das aus Kohlenhydraten und Fettsäuren gebildete *Acetyl-Coenzym A* zu CO_2 und Wasser oxidiert und die frei werdende Reduktionskraft (NADH) genutzt, um ATP zu bilden. Die Mitochondrien „bändigen" gewissermaßen die stark exergone *Knallgasreaktion*.

Die Elektronen des im *NADH* gebundenen Wasserstoffs wandern über die *Elektronentransportkette* zum Sauerstoff. Tritt ein Mangel an Sauerstoff (Hypoxie) auf, so ist dies an funktionellen und morphologischen Veränderungen der Mitochondrien rasch zu erkennen. Solche Beeinträchtigungen verursachen einen *ATP-Mangel*, der zu *Myopathien* (z.B. am Herzen) führen kann.

ROS

Verschiedene degenerative Erkrankungen (z.B. *Parkinson-Syndrom, Alzheimer-Krankheit*) gehen mit oxidativen Schädigungen der Mitochondrien einher. Man macht hierfür reaktive Sauerstoffspezies (ROS, z. B. $O_2^{\ominus}\bullet$, ☞ Kap. 11.4.3) verantwortlich, die bei einer unvollständigen Reduktion des Sauerstoffs in der mitochondrialen Atmungskette entstehen. Die *freien Radikale*, die nur unzureichend durch körpereigene *Antioxidanzien* abgefangen werden, lösen Degenerations- und Alterungsprozesse aus.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s.a. Glossar) und – wo möglich – Abkürzungen oder Beispiele angeben können:

Oxidation – Reduktion – Oxidationsmittel – Reduktionsmittel – oxidierte Form – reduzierte Form – Redoxpaar – Oxidationsstufe – „Bergab-Regel" – elektrochemische Zelle – Salzbrücke – Halbzelle – Elektrode – elektromotorische Kraft – Potenzialdifferenz – Elektrodenpotenzial – Normalwasserstoffelektrode – Normalpotenzial – Spannungsreihe – Reduktionspotenzial – Nernst-Gleichung – Konzentrationszelle – Zusammenhang von ΔG und ΔE – Glaselektrode – Einstabmesskette – Knallgasreaktion – Energie der Knallgasreaktion – Atmungskette – Verbrennung – Hydrid-Ion.

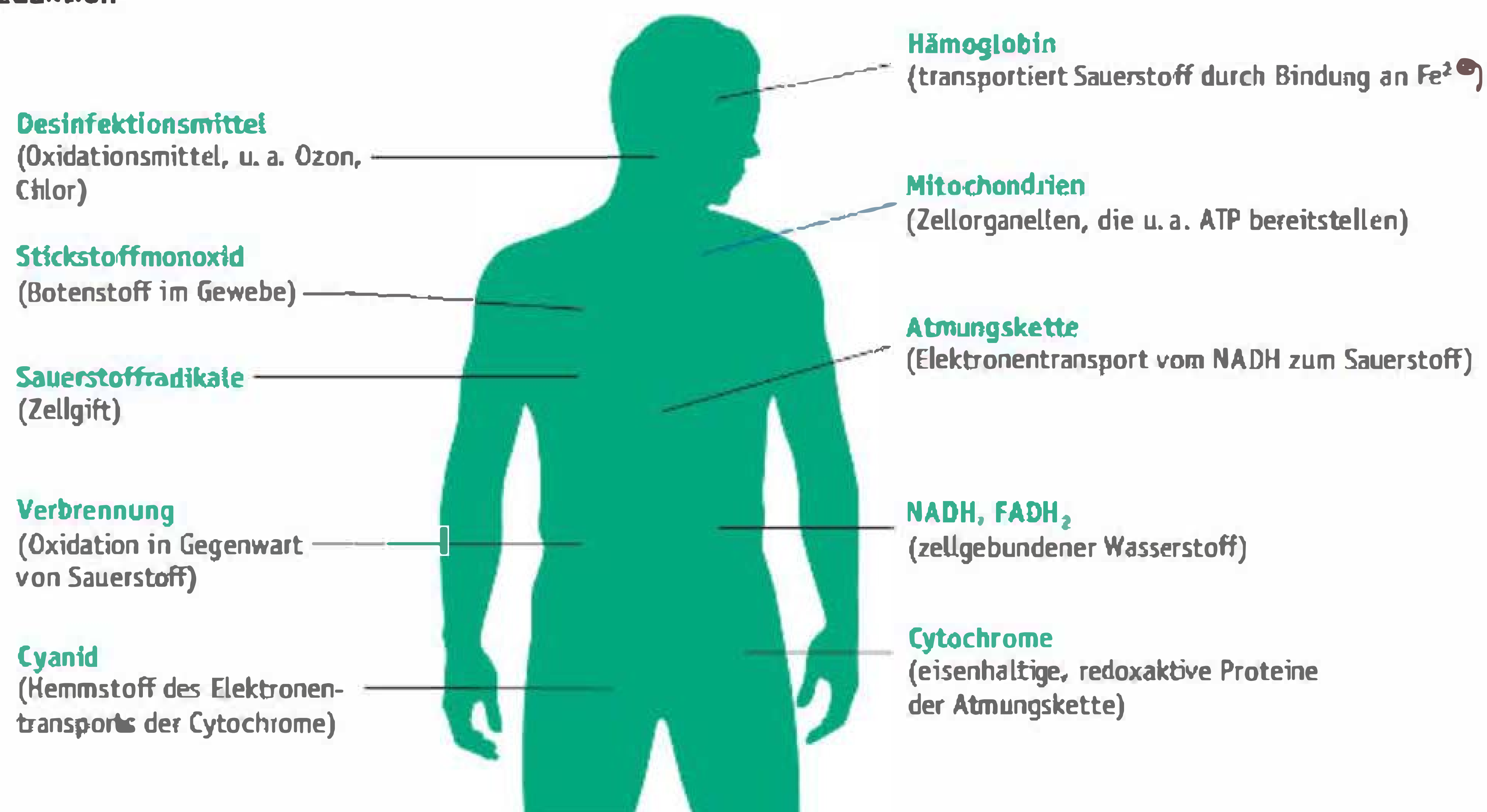
Aufgaben

1. Formulieren Sie die Umsetzung von *Eisen* mit *Schwefelsäure* zu $FeSO_4$ und markieren Sie das *Oxidations-* und das *Reduktionsmittel*!
2. Welche *Redoxpaare* spielen bei der Umsetzung von *Natrium* mit *Chlor* eine Rolle? Markieren Sie die Richtung der Elektronenübertragung sowie jeweils *oxidierte* und *reduzierte* Form der Redoxpaare!
3. Schreiben Sie die *Knallgasreaktion* in der gekoppelten Schreibweise!
4. Geben Sie ein Beispiel dafür an, dass Redox-Teilreaktionen *umkehrbar* sind!
5. Geben Sie die Oxidationsstufen des Chlors im Hypochlorit ($ClO^{\ominus}$) und Perchlorat ($ClO_4^{\ominus}$) an!
6. Verdünnte Salpetersäure (HNO_3) reagiert mit Kupfer zu $Cu^{2\oplus}$ und Stickstoffoxid (NO). Stellen Sie die vollständige Reaktionsgleichung für die Redoxreaktion auf!
7. Zwischen getrennten Halbzellen können Sie *keine* Potenzialdifferenz messen. Dies gelingt erst, wenn Sie die Halbzellen mit einer „*Salzbrücke*" verbinden. Warum?
8. Wie sind *Gibbs-Energie* und ΔE einer elektrochemischen Zelle verknüpft?
9. Wie bestimmt man das *Normalpotenzial* einer $Cu^{2\oplus}$/Cu-Elektrode (Betrag und Vorzeichen)?
10. Wie kann man *Metalle* aufgrund ihrer E^0-Werte einteilen?
11. Was würden Sie erwarten, wenn ein Patient in seinem Mund direkt neben einer Amalgamfüllung eine Goldkrone trägt?
12. Wie kann man mit Hilfe der Spannungsreihe vorhersagen, ob eine Redoxreaktion *spontan* (= freiwillig) abläuft oder nicht? Erklären Sie außerdem:
    a) Was passiert, wenn ein Kupferblech in eine Magnesiumchlorid-Lösung eintaucht?
    b) Reagieren $Zn^{2\oplus}$-Ionen und $Fe^{3\oplus}$-Ionen miteinander?
    c) Kann man Magnesium in Chlorgas „verbrennen"?

13. Prüfen Sie, ob folgende Ausgangsstoffe miteinander reagieren (Spannungsreihe ☞ Tab. 9/1), und formulieren Sie ggf. die Reaktionsgleichung: a) Natrium und Wasser, b) Eisen und Kupfer(II)-sulfatlösung, c) Silber und Iod. Wählen Sie für alle Reaktionen eine Schreibweise, mit der Sie die „Bergab-Regel" anwenden können!
14. Gibt es bei gleichartigen Halbzellen ein Potenzial, wenn sicb die Elektrodenlösungen in ihrer *Konzentration* unterscheiden? Falls ja, mit welcher Gleichung kann man das Potenzial berechnen? Falls nein, warum nicht?
15. Welches Potenzial hat eine *Silberelektrode*, die in eine 0,01 M Silbernitratlösung eintaucht? Wird die Oxidationskraft von $Ag^{\oplus}$-Ionen größer oder kleiner gegenüber einer Standard-Silberelektrode?
16. Wann kommt eine zunächst spontan ablaufende Redoxreaktion zum Stillstand?
17. Welches Potenzial hat eine *Wasserstoffelektrode* bei pH = 4?
18. Bei welchen Redoxpaaren unterscheidet sich der $E^{0'}$-Wert vom E^{0}-Wert? Geben Sie Beispielreaktionen an!
19. Mit welchen Metboden lässt sich der *pH-Wert* einer Lösung bestimmen?
20. Welche Energie steht zur Verfügung, wenn 1 mol Elektronen eine *Potenzialdifferenz* von $\Delta E = 1$ Volt durchlaufen?
21. Welches ist die Energiequelle für die ATP-Bildung in den Mitochondrien?
22. Entscheiden Sie, ob folgende Aussagen richtig oder falsch sind.
    - 22.1 Wenn ein Partner oxidiert wird, muss ein anderer reduziert werden.
    - 22.2 Sauerstoff ist das stärkste denkbare Oxidationsmittel.
    - 22.3 $O^{2\ominus}$ ist die oxidierte Form von O_2.
    - 22.4 Natrium ist ein starkes Reduktionsmittel.
    - 22.5 Ein Elektronenakzeptor ist ein Oxidationsmittel.
    - 22.6 Das oxidierte Produkt hat immer eine positivere Oxidationsstufe als das Edukt.
    - 22.7 Das reduzierte Produkt hat gegenüber dem Edukt Elektronen verloren.
    - 22.8 Beim Verbrennen von Methan zu Kohlendioxid wird der Kohlenstoff oxidiert.
    - 22.9 Im Wasserstoffperoxid (H_2O_2) hat der Sauerstoff die Oxidationsstufe – 2.
    - 22.10 Das Hydrid-Ion ist die reduzierte Form des Wasserstoffs.
    - 22.11 Metalle unterscheiden sich in der Fähigkeit, Elektronen aufzunehmen (Akzeptorstärke).
    - 22.12 Nichtmetalle können nur reduziert werden.

Bedeutung für den Menschen

Oxidation – Reduktion



9

KAPITEL

10 Metallkomplexe

Orientierung

Im Körper des Menschen beträgt der Massenanteil der Nichtmetallverbindungen aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff mehr als 90% (☞ Kap. 2.5). Bei den vergleichsweise wenigen Verbindungen unter Beteiligung von Metallen fällt zunächst der Viererblock der Hauptgruppenelemente Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium ins Auge. Ferner sind die Übergangsmetalle der 4. Periode (Mangan, Eisen, Cobalt, Kupfer und Zink) bedeutsam. Letztere gehören zu den *Spurenelementen* (☞ Kap. 2.5).

Bei den Gerüstsubstanzen und im Stoffwechsel des Menschen greifen nicht die Metalle selbst ein, sondern immer nur ihre positiv geladenen Ionen, z. B. als Bestandteil von Salzen (☞ Kap. 3.3 und Kap. 7). Um die besondere Bedeutung der o. g. Übergangsmetalle zu verstehen, reicht der Salzbegriff jedoch nicht aus. Die Ionen dieser Nebengruppenelemente sind Bestandteil von sog. Metallkomplexen. Jedes Metallion umgibt sich mit bestimmten Partnern aus der Welt der Nichtmetallverbindungen, gestaltet auf diese Weise seine Umgebung und übernimmt in dieser Struktur-Komposition einzigartige Funktionen. Dabei wird zwischen Metallion und Umgebung eine chemische Bindung wirksam, die sich von den bisher besprochenen (☞ Kap. 3) in mancherlei Hinsicht unterscheidet.

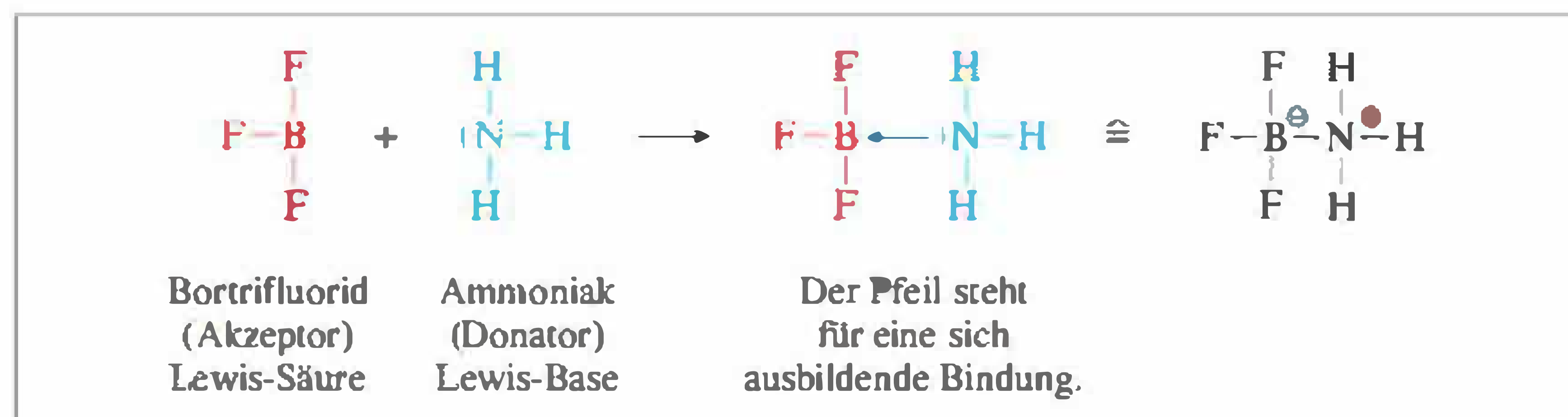
Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Woran erkennt man eine koordinative Bindung?
- Wie sind Metallkomplexe aufgebaut und wie stabil sind sie?
- Was zeichnet Chelatkomplexe aus?
- Warum ist das Blut rot?
- Welche Rolle spielen Metallkomplexe im Stoffwechsel?

10.1 Koordinative Bindung

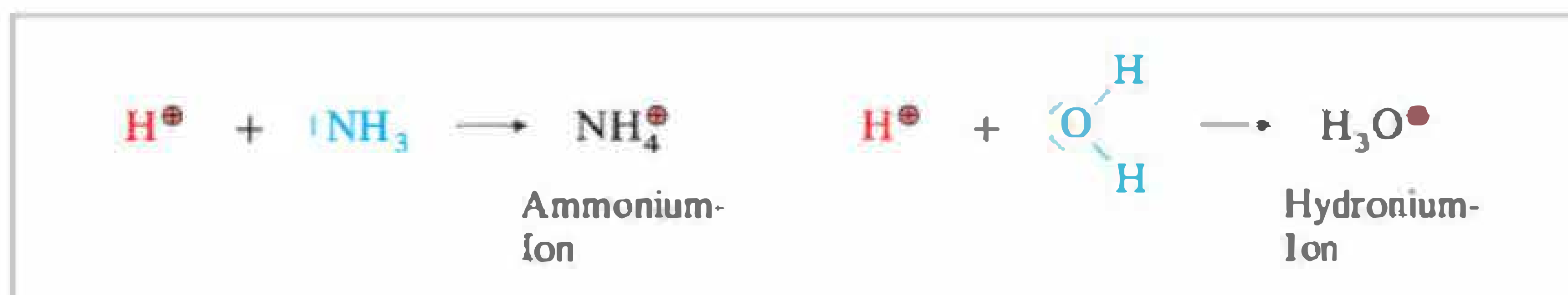
Lewis-Säure
Lewis-Base

Lewis-Konzept. Moleküle oder Ionen, deren Elektronenschalen nicht vollständig aufgefüllt sind und denen zum Erreichen einer Edelgaskonfiguration z. B. ein Elektronenpaar fehlt, haben eine *Elektronenlücke.* Auf der anderen Seite gibt es Moleküle oder Ionen, deren Elektronenschalen voll besetzt sind und die über *freie Elektronenpaare* verfügen. Nähert sich ein Molekül mit einer Elektronenlücke, ein *Akzeptor*, einem Molekül mit einem freien Elektronenpaar, einem *Donator*, so bildet sich zwischen ihnen eine Elektronenpaarbindung (kovalente Bindung) aus. Dieses Bindungsprinzip wurde von *Lewis* erkannt, man bezeichnet den *Akzeptor* als Lewis-Säure, den *Donator* als Lewis-Base. Das bindende Elektronenpaar stammt in diesem Fall nur von einem Partner, vom Donator. Ein Beispiel ist die Reaktion von Bortrifluorid mit Ammoniak.



Nach dem gleichen Schema erfolgt auch die Anlagerung eines Protons an Ammoniak oder Wasser. Das Proton ist die *Lewis-Säure*, es weist eine Elektronenlücke auf. Ammoniak und

Wasser sind *Lewis-Basen*, sie verfügen über ein freies Elektronenpaar. Diese Beispiele zeigen, dass das *Lewis-Konzept* auch die Säure-Base-Definition nach *Brönsted* (☞ Kap. 8.2) integrieren kann, was hier nicht weiter ausgearbeitet wird.

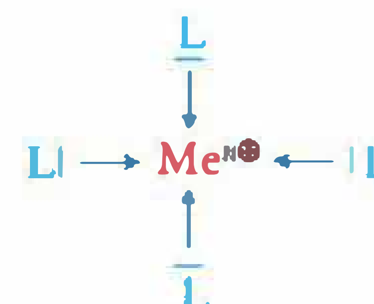


Metallkomplexe durch koordinative Bindungen. Wir verwenden das Lewis-Konzept jetzt, um die Bildung von Metallkomplexen zu beschreiben. Metallkomplexe enthalten im Zentrum ein Metall-Kation (Zentral-Ion) und darum herum eine unterschiedliche Anzahl Moleküle und/oder Anionen, die sog. Liganden. Das Zentral-Ion weist *Elektronenlücken* auf, es ist die *Lewis-Säure* (Akzeptor). Die Liganden tragen mit freien Elektronenpaaren zur Auffüllung der Elektronenlücken bei. Die Liganden sind somit *Lewis-Basen* (Donatoren). Die entstehende Bindung wird durch einen *Pfeil* vom freien Elektronenpaar des Liganden (Donator) zum Zentral-Ion (Akzeptor) markiert und als koordinative Bindung bezeichnet.

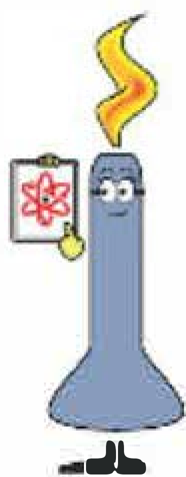
Zentral-Ion
Liganden
koordinative Bindung

Komplexbildung mit vier Liganden:





! Bei der **koordinativen Bindung** stammen beide Bindungselektronen vom Liganden.



Die eckige Klammer dokumentiert, dass der Metallkomplex in unserem Beispiel aus vier ungeladenen Ligandenmolekülen (L, blau markiert) und einem Zentral-Ion (rot markiert) besteht. Der hier entstandene Metallkomplex ist selbst wieder ein Kation, seine Ladung muss durch Anionen in der Lösung ausgeglichen werden.

Die Qualität der koordinativen Bindung ist schwierig zu beschreiben, weil sie *elektrostatische* und *kovalente* Anteile aufweist und es verschiedene theoretische Ansätze dazu gibt. Eine Hypothese ist, dass die von den Liganden zur Verfügung gestellten Bindungselektronen neben freien *s*- und *p*-Orbitalen auch freie *d*-Orbitale der Übergangsmetallionen besetzen. Die für die Aufnahme von Elektronen verfügbaren Orbitale der Metallionen sind hybridisiert (☞ Kap. 3.4.5), so dass die am Zentral-Ion ausgebildeten koordinativen Bindungen gleichwertig sind. In solchen Fällen hat die koordinative Bindung einen starken kovalenten Anteil. Dennoch unterscheiden sich die Metallkomplexe in ihrer Stabilität erheblich, weil die koordinative Bindung in Abhängigkeit vom Zentral-Ion *und* von der Art der Liganden unterschiedlich fest ist.

10.2 Aufbau von Metallkomplexen

Zentral-Ionen. Metallionen sind Lewis-Säuren (Akzeptoren) und somit im Prinzip zur Komplexbildung befähigt. Wie ausgeprägt diese Tendenz ist und wie stabil die Komplexe sind, hängt von der Stellung des Metalls im Periodensystem, d.h. von der Elektronenkonfiguration des betrachteten Metallions, und von der Elektronenpaar-Donatorfähigkeit der Liganden ab. Besonders gute Akzeptoren sind Kationen von Nebengruppenelementen, weil diese häufig Elektronenlücken nicht nur in der äußeren, sondern auch in einer inneren Elektronenschale aufweisen. In der 4. Periode sind dies unbesetzte 3*d*-Orbitale

(☛ Kap.2.4), z.B. bei folgenden Metallionen: Fe^{2+}/Fe^{3+}, Co^{2+}/Co^{3+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} oder Cr^{3+}.

Liganden

Liganden. Als *Liganden* treten *Anionen* oder *Moleküle* auf, die über ein freies Elektronenpaar verfügen. Beispiele sind in Tabelle 10/1 aufgeführt. Den Liganden liegen Nichtmetalle zugrunde, somit können auch organische Moleküle Liganden sein, sofern sie z.B. einen polaren Rest mit einem Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten. Die koordinative Bindung geht bei größeren Molekülen dann von dem Atom aus, das gegenüber einem bestimmten Zentral-Ion der stärkste Elektronendonator ist. Bei den Liganden *Cyanid* und *Kohlenmonoxid* wird die koordinative Bindung, die einer σ-Bindung ähnelt, durch Anteile einer π-Bindung ergänzt, deren Elektronen vom Zentral-Ion stammen. Dieser Effekt erklärt, warum diese Liganden besonders stark an Übergangsmetallionen wie Fe^{2+}/Fe^{3+} gebunden werden und deshalb eine Sonderstellung einnehmen.

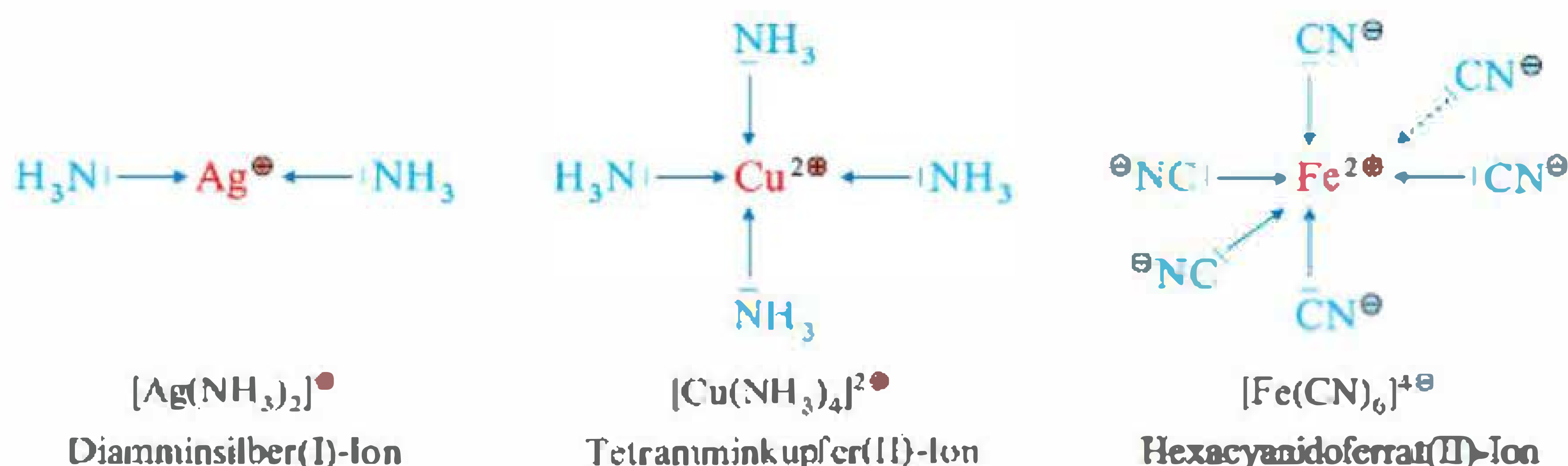
Tab. 10/1 Beispiele von Anionen oder Molekülen, die Liganden in Metallkomplexen sein können, und ihre Benennung in Komplexen (hinter der Strukturformel in Klammern angegeben).

Anionen:	Fluorid	$|\overline{\underline{F}}|^{\ominus}$	(Fluorido)	Cyanid	$^{\ominus}|C\equiv N|$	(Cyanido)
	Chlorid	$|\overline{\underline{Cl}}|^{\ominus}$	(Chlorido)	Thiocyanat	$^{\ominus}|\overline{\underline{S}}-C\equiv N|$	(Thiocyanato)
	Iodid	$|\overline{\underline{I}}|^{\ominus}$	(Iodido)	Thiolat	$R\overline{\underline{S}}|^{\ominus}$	(Thiolato)
	Hydroxid	$|\overline{\underline{O}}H^{\ominus}$	(Hydroxido)	Carboxylat	$R-C(=O)-O^{\ominus}$	(Carboxylato)
Moleküle:	Ammoniak	$|NH_3$	(Ammin)	Sauerstoff	O_2	
	Amin	$R-\overline{N}H_2$	(Amin)	Wasser	$H_2\overline{O}$	(Aqua)
	Stickstoffmonoxid	$|\dot{N}=O\rangle$	(Nitrosyl)	Alkohol	$R-\overline{\underline{O}}H$	
	Kohlenmonoxid	$^{\ominus}|C\equiv O|^{\oplus}$	(Carbonyl)	Ether	$R-\overline{\underline{O}}-R$	

Koordinationszahl

Koordinationszahl. Die Zahl der Liganden-Bindungsplätze am Zentral-Ion wird *Koordinationszahl* genannt. Sie ist u.a. von der Größe der Liganden sowie von der Elektronenkonfiguration des Zentral-Ions abhängig. Es sind Metallkomplexe mit Koordinationszahlen von 2 bis 12 bekannt. Am häufigsten kommen die Koordinationszahlen 2, 4 und 6 vor. Die Koordinationszahl steht in *keinem* Zusammenhang mit der Ladung des Zentral-Ions.

Wenn ein Zentral-Ion und eine bestimmte Anzahl Liganden zusammentreten, entsteht ein definierter Komplex, der sich in seinen Eigenschaften von denen der Bausteine unterscheidet, z.B. in der Farbe oder auch darin, dass sich die Bausteine zuweilen nicht mehr direkt nachweisen lassen. Um das Neue zu dokumentieren, setzt man den Metallkomplex in eckige Klammern. Diese eckige Klammer dient hier nicht der Kennzeichnung einer Konzentration, wie wir es z. B. bei der Hydroniumionen-Konzentration $[H_3O^{+}]$ kennen gelernt haben (☛ Kap.8.3).



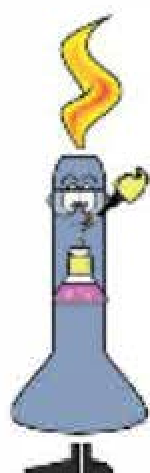
$[Ag(NH_3)_2]^{+}$ Diamminsilber(I)-Ion

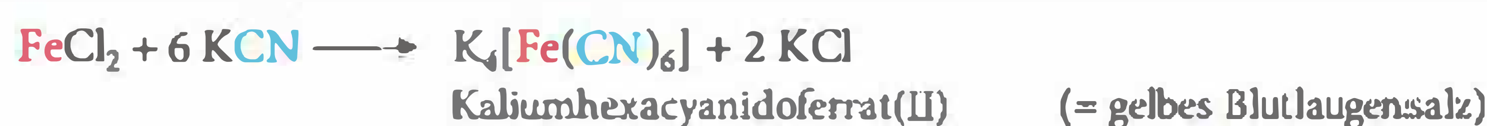
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ Tetramminkupfer(II)-Ion

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ Hexacyanidoferrat(II)-Ion

Gesamtladung

Gesamtladung. Die *Gesamtladung* eines Metallkomplexes errechnet sich aus den Ladungen der Bausteine. Sind die Liganden neutral, entspricht die Gesamtladung der positiven Ladung des Zentral-Ions. Anionen als Liganden können die Ladung des Zentral-Ions kompensieren oder übertreffen. Es gibt daher auch ungeladene Komplexe oder Komplex-Anionen, letztere bilden mit normalen Kationen Salze. Als Beispiele sind die verschiedenen Metallkomplexe aufgeführt, die *Eisen(II)*- oder *Eisen(III)-salze* mit *Kaliumcyanid* bilden.





$FeCl_2 + 6\,KCN \longrightarrow K_4[Fe(CN)_6] + 2\,KCl$

Kaliumhexacyanidoferrat(II) (= gelbes Blutlaugensalz)



$FeCl_3 + 6\,KCN \longrightarrow K_3[Fe(CN)_6] + 3\,KCl$

Kaliumhexacyanidoferrat(III) (= rotes Blutlaugensalz)

Durch Kombination von $Fe^{2\oplus}$ und $Fe^{3\oplus}$ im Komplex erhält man lösliches *Berliner Blau:* $K[Fe^{II}(Fe^{III}(CN)_6)]$

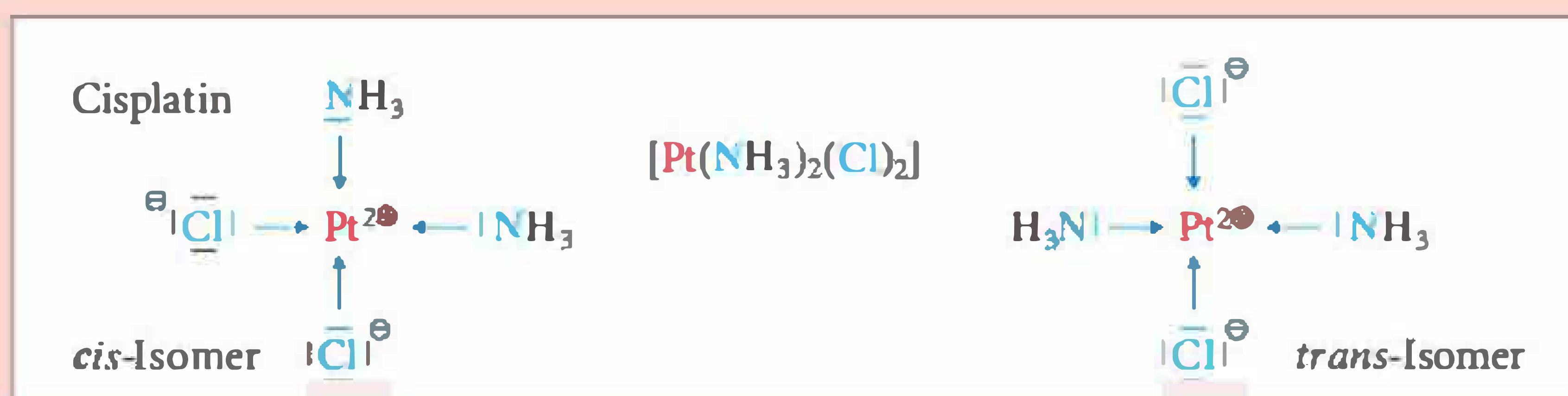
Nomenklatur. Die systematische Benennung von Metallkomplexen in allen Details zu erläutern übersteigt den Rahmen dieses Lehrbuchs. Wir beschränken uns auf die nachfolgend verwendeten Beispiele. Hier sind bei den Bezeichnungen der Liganden jüngst Änderungen international vereinbart worden, die wir berücksichtigen.

1. Bei einem Komplex mit einem Metallion als Baustein werden zuerst die Liganden in alphabetischer Reihenfolge genannt.
2. Die Anzahl einer Liganden-Art wird durch ein vorangestelltes griechisches Zahlwort markiert, also *„di“* (= zwei), *„tetra“* (= vier) oder *„hexa“* (= sechs).
3. Anionische Liganden tragen folgende Bezeichnungen: *Chlorido* ($Cl^{\ominus}$), *Hydroxido* ($OH^{\ominus}$), *Cyanido* ($CN^{\ominus}$), *Thiocyanato* ($NCS^{\ominus}$) usw. (Tab. 10/1).
4. Neutrale Liganden haben folgende Namen: *Aqua* (H_2O), *Ammin* (NH_3), *Carbonyl* (CO) und *Nitrosyl* (NO) (Tab. 10/1).
5. Am Ende der Bezeichnung steht der Metallname und dahinter in Klammern die Wertigkeit des Kations als römische Zahl.
6. Wenn der Komplex ein Anion ist, erhält er die Endsilbe *„-at“* und das Metall erhält den lateinischen Namen mit nachgestellter Wertigkeit. Beispiel: *„-ferrat(II)“*.
7. Je nach Gesamtladung des Metallkomplexes wird das zugehörige Anion dem Komplexnamen nachgestellt, z.B. Diamminsilber(I)-chlorid, das Kation jedoch vorangestellt, z.B. Kaliumhexacyanidoferrat(II).



Platin in der Krebstherapie

Diammindichloridoplatin(II) ist ein neutraler, quadratisch planarer Metallkomplex mit $Pt^{2\oplus}$ als Zentral-Ion. Von diesem Platinkomplex gibt es *cis/trans*-Isomere entsprechend der Anordnung der Liganden zueinander.



Cisplatin

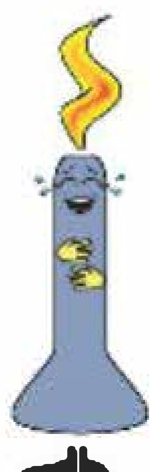
Cisplatin wird als *Zytostatikum* bei verschiedenen Krebserkrankungen klinisch eingesetzt. Das neutrale Molekül diffundiert in das Zytoplasma der Zellen und hydrolysiert dort (Ligandenaustausch) partiell zu $[Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl]^{\oplus}$ und $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2\oplus}$. Die entstandenen Kationen binden an die DNA und reagieren mit Guanin am N-7 (Ligandenaustausch). Cisplatin hat erhebliche Nebenwirkungen wie z. B. Nierenschäden, Hörschäden und starkes Erbrechen.

10.3 Chelatkomplexe

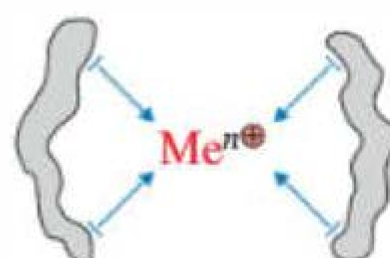
In den bisherigen Beispielen hatte jeder Ligand nur ein Donator-Atom. Nun gibt es organische Moleküle, die *mehrere* Donator-Atome in ihrer Struktur aufweisen und mit diesen an dasselbe Zentral-Ion herantreten können. Der Ligand ist dann *„mehrzähnig"* und heißt

Chelator

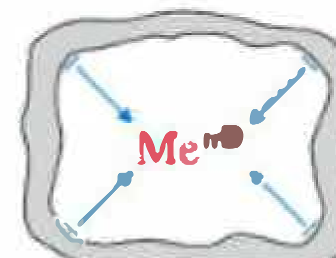
Chelator (griech. *chele* = Krebsschere), das entstehende Teilchen ist ein **Chelatkomplex**. Im nachfolgenden Beispiel bindet ein Zentral-Ion mit der Koordinationszahl 4 einen zweizähnigen Chelator (links) und einen vierzähnigen Chelator (rechts). Bei letzterem erkennt man, dass das Metallion vom Chelator weitgehend eingehüllt wird.



Allgemeines Bauprinzip von Chelatkomplexen:



zweizähniger Ligand



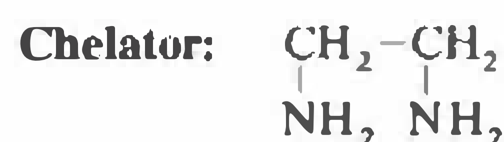
vierzähniger Ligand

Zweizähnige Chelatoren sind z.B. *Ethylendiamin* (Abkürzung „en") oder das Anion *(Glycinat)* der Aminosäure *Glycin*. Mit $Cu^{2\oplus}$ bilden sie die folgenden Chelatkomplexe, deren Gesamtladung im ersten Beispiel +2, im zweiten 0 beträgt.

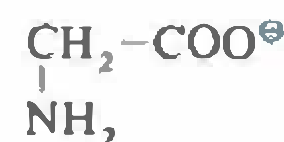
Ringbildung

Der Abstand der Donator-Atome in einem Chelator ist dann für die Bildung eines Chelatkomplexes günstig, wenn der Ring, den das Zentral-Ion mit dem Chelator bildet, *5- oder 6-gliedrig* wird. Solche Ringe sind nicht gespannt und damit energetisch bevorzugt. In den beiden Beispielen liegen 5-gliedrige Ringe vor.

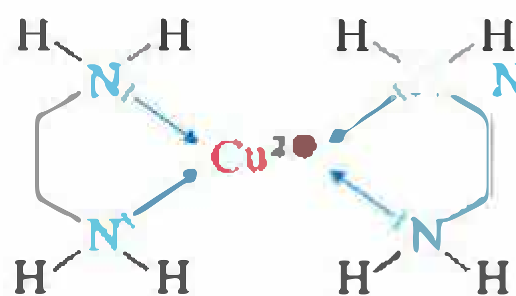
Chelator:



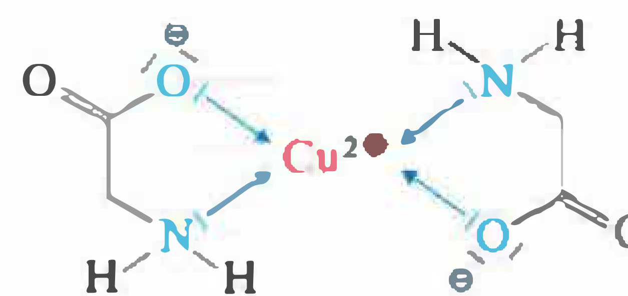
Ethylendiamin (en)
(1,2-Diaminoethan)



Glycinat
(Anion des Glycins)



$[Cu(en)_2]^{2\oplus}$ Bis(ethylendiamin)-kupfer(II)-Komplex



Bis(glycinato)-kupfer(II)-Komplex $[Cu(glycinato)_2]$

EDTA

Ein auch in der Medizin vielfältig verwendeter Chelator (☞ Kap. 10.6) für zweiwertige Metallionen in wässriger Lösung ist EDTA *(= Ethylendiamintetraacetat)*. EDTA wird als Dinatriumsalz eingesetzt. Bei pH = 7 liegt es als *Dianion* vor ($EDTA^{2\ominus}$). Unter dem Einfluss des Metallions geht $EDTA^{2\ominus}$ unter Abgabe von zwei Protonen in das *Tetraanion* ($EDTA^{4\ominus}$), einen sechszähnigen Chelator, über. Mit $Ca^{2\oplus}$ z.B. bildet $EDTA^{4\ominus}$ einen Chelatkomplex (Abb. 10/1), dessen Gesamtladung –2 ist. Beim Übergang von $EDTA^{2\ominus}$ in $EDTA^{4\ominus}$ werden Protonen frei, die den pH-Wert der Lösung ins Saure verschieben und damit der Komplexbildung entgegenwirken. Um die Metallionen vollständig mit EDTA zu komplexieren, verwendet man deshalb zweckmäßigerweise eine schwach alkalische Pufferlösung.

Abb. 10/1 EDTA^{2-} und EDTA^{4-} sowie die oktaedrische Form des Chelatkomplexes mit Ca^{2+} $[Ca(EDTA)]^{2-}$.

10.4 Reaktionen mit Metallkomplexen

10.4.1 Ligandenaustausch-Reaktionen

Metallionen in wässriger Lösung sind hydratisiert. Zwischen dem Kation und den Wassermolekülen tritt eine Ion-Dipol-Wechselwirkung auf (☞ Kap. 7.1.2). Bei vielen Metallionen, insbesondere denen der Erdalkali- und Übergangsmetalle, kann man die Wassermoleküle aufgrund eines Anteils an koordinativer Bindung auch als Liganden ansehen und dementsprechend Aquakomplexe formulieren. Aquakomplexe sind hydratisierte Metallionen mit einer festgelegten Anzahl von Wassermolekülen in der ersten Hydratationssphäre (☞ Kap. 7).

Aquakomplex

Aquakomplexe: $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

Speziell beim Tetraaquakupfer(II)-Komplex beobachtet man, dass sich senkrecht zur quadratischen Ebene der vier Wassermoleküle zwei weitere Wassermoleküle an das Cu^{2+} anlagern, deren Abstand zum Cu^{2+} jedoch deutlich größer ist. Wir verzichten darauf, dies hier sowie beim Tetrammin- und Bis(glycinato)kupfer(II)-Komplex zu berücksichtigen.

Lässt man Metallionen in wässriger Lösung $[Me(H_2O)_x]^{n+}$ mit geeigneten Liganden reagieren, so werden in den Aquakomplexen die Wasser-Liganden ganz oder teilweise gegen andere Liganden (L) ausgetauscht. Bei vielen Metallionen der Übergangsmetalle ist dieser Ligandenaustausch mit einer auffälligen Farbänderung verbunden.

Ligandenaustausch

Allgemeine Reaktionsgleichung: $[Me(H_2O)_x]^{n+} + x\,L \longrightarrow [Me(L)_x]^{n+} + x\,H_2O$

Beispiele für eine ***Ligandenaustausch-Reaktion*** (= Metallkomplex-Reaktion):

$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4\,NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4\,H_2O$

blassblau → tiefblau *Tetramminkupfer(II)-Ion*

$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 2\,SCN^- \longrightarrow [Fe(H_2O)_4(SCN)_2]^{+} + 2\,H_2O$

gelb → rot *Tetraaquadithiocyanatoeisen(III)-Ion*

Alle Metallkomplexe, also auch die Aquakomplexe, sind ihrerseits in wässriger Lösung zusätzlich hydratisiert. Man kann im Umfeld der Kationen koordinativ gebundene Wassermoleküle und Hydratwasser unterscheiden. Grünes Eisen(II)-sulfat ($FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$) z.B. enthält sechs koordinierte Wassermoleküle und ein zusätzliches Hydratwasser.

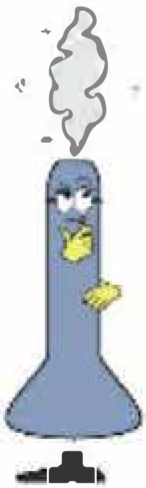
Auch die Reaktion von Chelatoren mit Metallionen sind Ligandenaustausch-Reaktionen, der Chelator EDTA^{4-} setzt 6 Moleküle eines anderen Liganden (hier Wasser) frei:

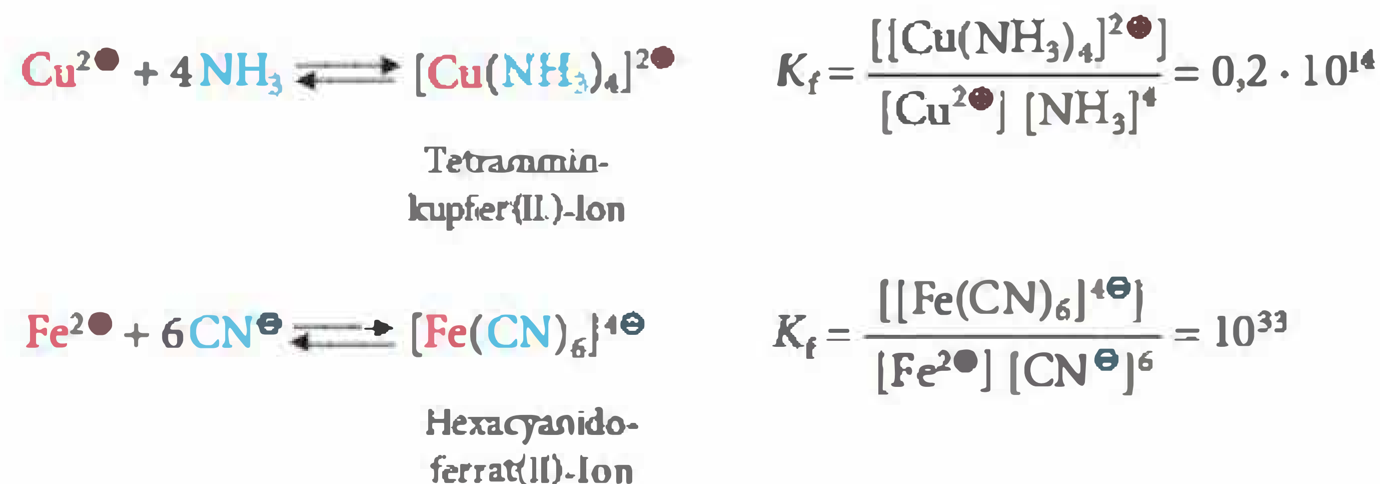


10.4.2 Stabilität von Metallkomplexen

Bildungskonstante
Zerfallskonstante

Reaktionen, die zu Metallkomplexen führen, sind Gleichgewichtsreaktionen, auf die sich das Massenwirkungsgesetz anwenden lässt (☞ Kap. 6.5.2). Man unterscheidet die Bildungskonstante K_f oder die Zerfallskonstante K_d ($K_d = 1/K_f$) („f" steht für engl. *formation*, „d" für engl. *dissociation*). Aus Übersichtsgründen werden die folgenden Gleichgewichte ohne Einbeziehung von Wassermolekülen formuliert und es wird auf die Angabe der Einheit für K_d bzw. K_f verzichtet. Beachten Sie, dass die eckigen Klammern zum einen die Konzentration der Ionen/Moleküle meinen, zum andern die Struktur des Metallkomplexes dokumentieren.



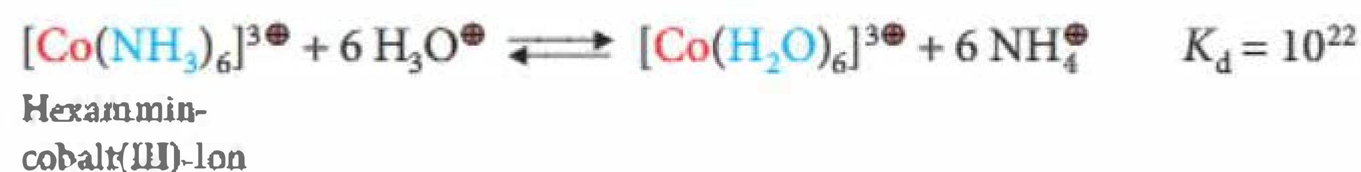


Labile und inerte Komplexe. An der Größe der Gleichgewichtskonstanten erkennt man, dass in ammoniakalischer Lösung eine große Tendenz besteht, den Tetramminkupfer(II)-Komplex zu bilden; der Komplex ist thermodynamisch stabil, d. h., es liegt nur noch sehr wenig vom Tetraaquakupfer(II)-Ion im Gleichgewicht vor. Säuert man die Lösung des Tetramminkupfer(II)-Komplexes z.B. mit Schwefelsäure an, so wird NH_3 unter Bildung von $NH_4^{\oplus}$ aus dem Gleichgewicht entfernt, der Kupferkomplex zerfällt wieder (Rückreaktion), er wird thermodynamisch instabil. Gleiches geschieht bei Zugabe von Natriumsulfid (Na_2S), hier wird das wenige freie $Cu^{2\oplus}$ aus dem Gleichgewicht entfernt, weil sich schwer lösliches CuS ($Lp = 10^{-36}$ mol²/L²) bildet. In beiden Fällen stellt sich rasch ein neues Gleichgewicht ein. Der Komplex insgesamt wird als labil eingestuft, d. h., je nach K_f bzw. K_d tauschen die Liganden am Zentral-Ion rasch in der einen oder anderen Richtung aus, gemäß den jeweiligen Gleichgewichtskonstanten.

labiler Komplex

Die Komplexbildung von $Fe^{2\oplus}$ mit Cyanid liegt entsprechend der Gleichgewichtskonstanten weit auf der rechten Seite. Dieser Eisenkomplex zerfällt beim Ansäuern oder bei Sulfid-Zugabe jedoch nicht wieder. Dies liegt nicht an der Zerfallskonstanten K_d, diese sollte wie beim Kupferkomplex den Zerfall thermodynamisch eigentlich begünstigen (FeS, $Lp = 10^{-19}$ mol²/L²), sondern an der Tatsache, dass dieser Eisenkomplex nur sehr, sehr langsam zerfällt. Solche Metallkomplexe bezeichnet man als kinetisch stabil oder inert. Ein anderes Beispiel dafür ist folgende Reaktion:

inerter Komplex



Obwohl der Hexammincobalt(III)-Komplex in saurer Lösung nicht existieren dürfte, bleibt er in verdünnter Säure wochenlang bestehen. Dieser Komplex ist unter den gewählten Bedingungen zwar thermodynamisch instabil, aber in der Praxis *inert*, also kinetisch stabil.

Stabilität. Inerte Metallkomplexe sind eher die Ausnahme und nur für einige Metallionen typisch (z.B. $Co^{3\oplus}$ und $Cr^{3\oplus}$). Bei vielen Komplexreaktionen stellt sich bei einem Ligandenaustausch das Gleichgewicht sofort ein, so dass die Kenntnis der Bildungskonstante K_f ausreicht, um vorherzusagen, welcher Komplex bevorzugt entsteht, wenn z.B. ver-

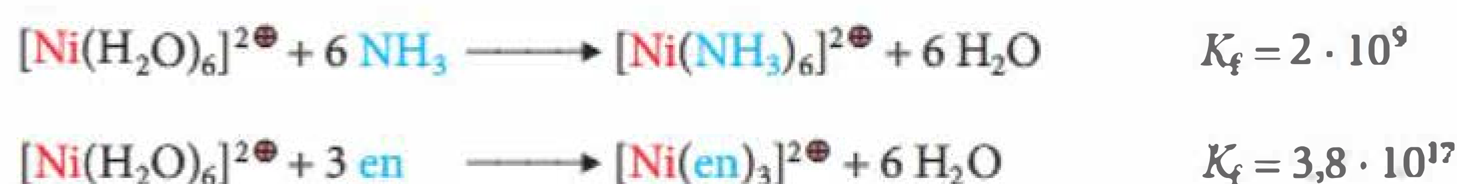
Komplexstabilität

schiedene Liganden um ein Metallion konkurrieren. Der in diesem Zusammenhang verwendete Begriff der „Stabilität eines Komplexes“ ist eine *thermodynamische Größe* (☞ Kap. 6.5). Wenn ein Metallkomplex stabiler ist als ein anderer, bedeutet dies, dass seine Bildungskonstante K_f im Vergleich größer bzw. seine Zerfallskonstante K_d kleiner ist.

Metallkomplexe sind einzigartig. Unabhängig davon, ob man labile oder inerte Metallkomplexe vorliegen hat, wird eines deutlich: Unter geeigneten Bedingungen lassen sich aus jedem Metallkomplex die Bausteine (Metallionen und Liganden) wieder „befreien“, d. h. unverändert zurückgewinnen. Metallkomplexe haben andere Eigenschaften als die einzelnen Bausteine, das ist für eine chemische Reaktion typisch. Die Bausteine sind im Metallkomplex zwar neu geordnet, aber als solche wenig verändert, d. h., die koordinativen Bindungen garantieren dem neuen System nur eine vorübergehende Existenz. Dies ist ein bedeutsamer Unterschied zur typischen kovalenten Bindung (☞ Kap. 3.4) und u. a. der Grund dafür, warum wir in diesem Buch jede koordinative Bindung durch einen *Pfeil* markieren und somit von einer normalen kovalenten Bindung deutlich unterscheidbar machen. In anderen Lehrbüchern werden für die koordinativen Bindungen normale Valenzstriche verwendet, die den Nachteil haben, dass die ursprüngliche Ladung (Oxidationsstufe oder Wertigkeit) des Zentral-Ions nicht mehr sichtbar ist.

Chelat-Effekt

Chelat-Effekt. Chelatkomplexe haben im Vergleich zu Komplexen mit einzähnigen Liganden eine *größere Bildungskonstante* und sind damit stabiler. Diese Tatsache ist auf die bei der Komplexbildung mit einem Chelator verbundene *Entropiezunahme* ($\Delta S > 0$) zurückzuführen und wird als „Chelat-Effekt“ bezeichnet.



$$[Ni(H_2O)_6]^{2\oplus} + 6\,NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2\oplus} + 6\,H_2O \qquad K_f = 2 \cdot 10^9$$

$$[Ni(H_2O)_6]^{2\oplus} + 3\,en \longrightarrow [Ni(en)_3]^{2\oplus} + 6\,H_2O \qquad K_f = 3{,}8 \cdot 10^{17}$$

Vom Hexaaquakomplex ausgehend, werden im ersten Beispiel sechs gleichartige Ligandenmoleküle gegeneinander ausgetauscht, weil Ammoniak für $Ni^{2\oplus}$ ein besserer Ligand ist als Wasser. Am Ordnungszustand des Systems ändert sich dabei wenig ($\Delta S^0 = 0$). Im zweiten Beispiel werden sechs Wassermoleküle frei und drei Ethylendiamin-Moleküle gebunden. Zu der Tatsache, dass Stickstoffatome mit ihrem freien Elektronenpaar besser als Wasser an $Ni^{2\oplus}$ binden, fällt nun ins Gewicht, dass die Zahl der *frei beweglichen* Teilchen und damit die *Unordnung* (Entropie) des Systems zunehmen. Eine Reaktion wird bei Entropiezunahme (ΔS^0 positiv) stärker *exergon*, weil Gibbs-Energie (ΔG^0), die Auskunft über die Triebkraft gibt, einen Entropieterm hat. Größere Triebkraft ist gleichbedeutend mit einer Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts (☞ Kap. 6.5.4). Die Reaktionsenthalpie (ΔH^0) ist in beiden Fällen etwa gleich.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0; \qquad \Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_f \qquad (K_f = \text{Bildungskonstante})$$

Der Chelat-Effekt wird umso größer, je mehr Donator-Atome ein Chelator hat. Dies erklärt die hohe Stabilität vieler EDTA-Komplexe, denn der Chelator $EDTA^{4\ominus}$ hat sechs Donator-Atome, die sechs Koordinationsstellen am Metallion besetzen (Abb. 10/1). *Ein* $EDTA^{4\ominus}$ verdrängt also *sechs* Wassermoleküle aus der Hydrathülle von $Ca^{2\oplus}$.

10.5 Durch Komplexbildung veränderte Eigenschaften von Metallionen

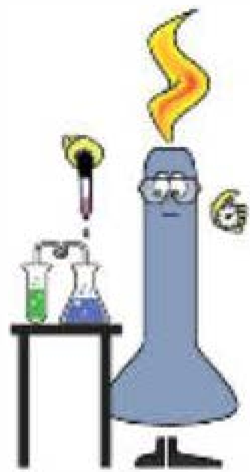
Farbe

Farbe. Besonders auffällig ist, dass viele Metallionen der Übergangsmetalle, die in Wasser als Aquakomplexe vorliegen, nach einem Ligandenaustausch ihre *Farbe* charakteristisch verändern. Es handelt sich um eine Eigenschaft der 3*d*-Elektronen, deren Orbitale unter dem Einfluss der Liganden so geordnet werden, dass sie energetisch nicht mehr gleichwertig sind. Durch Absorption von sichtbarem Licht einer bestimmten Wellenlänge können

d-Elektronen zwischen energetisch niederen und energetisch höheren Orbitalen wechseln. Das Auge nimmt im „Restlicht" die *Komplementärfarbe* zur absorbierten Farbe wahr (☛ Kap. 22.2). Welche Farbe ein Metallkomplex hat, hängt sowohl vom Zentral-Ion als auch von den Liganden ab. Metallkomplexe mit $Fe^{2⊕}$ oder $Fe^{3⊕}$ sind häufig rot gefärbt, während bei $Cu^{2⊕}$-Komplexen die Farben blau oder grün dominieren.

Löslichkeit

Kronenether



Löslichkeit. Durch die Komplexbildung erhält das Zentral-Ion eine Hülle, durch die sich der Teilchenradius gegenüber dem „nackten" Ion vergrößert. Die Hülle beeinflusst u. a. die *Löslichkeit* des Zentral-Ions und seine *Wanderungsgeschwindigkeit* bei der Diffusion. Es gibt Liganden oder Chelatoren, die so groß sind, dass sie die Löslichkeitseigenschaften des Zentral-Ions vollständig maskieren und mit ihren Eigenschaften dominieren. Ein Beispiel dafür sind die Kronenether (☛ Kap. 13.2.3), die dafür sorgen, dass Alkalisalze sich in unpolaren organischen Lösungsmitteln (z. B. Chloroform oder Benzol) besser lösen als in Wasser. Das Kation $K^⊕$ wird von dem Chelator eingehüllt (Abb. 10/2), geht in die organische Phase über und zieht das Anion $Cl^⊖$ zum Ladungsausgleich mit (☛ Kap. 13.2.3). Beide Ionen besitzen dann keine Hydrathülle mehr. Durch Anionen-Liganden in Metallkomplexen wird die Ladung des Zentral-Ions überdeckt. Dies beeinflusst ebenfalls die Löslichkeit, insbesondere dann, wenn die Gesamtladung des Komplexes null beträgt wie beim Bis(glycinato)kupfer(II)-Komplex (☛ Kap. 10.3), der sich weniger gut in Wasser löst als die Bausteine $Cu^{2⊕}_{aq}$ und Glycin.

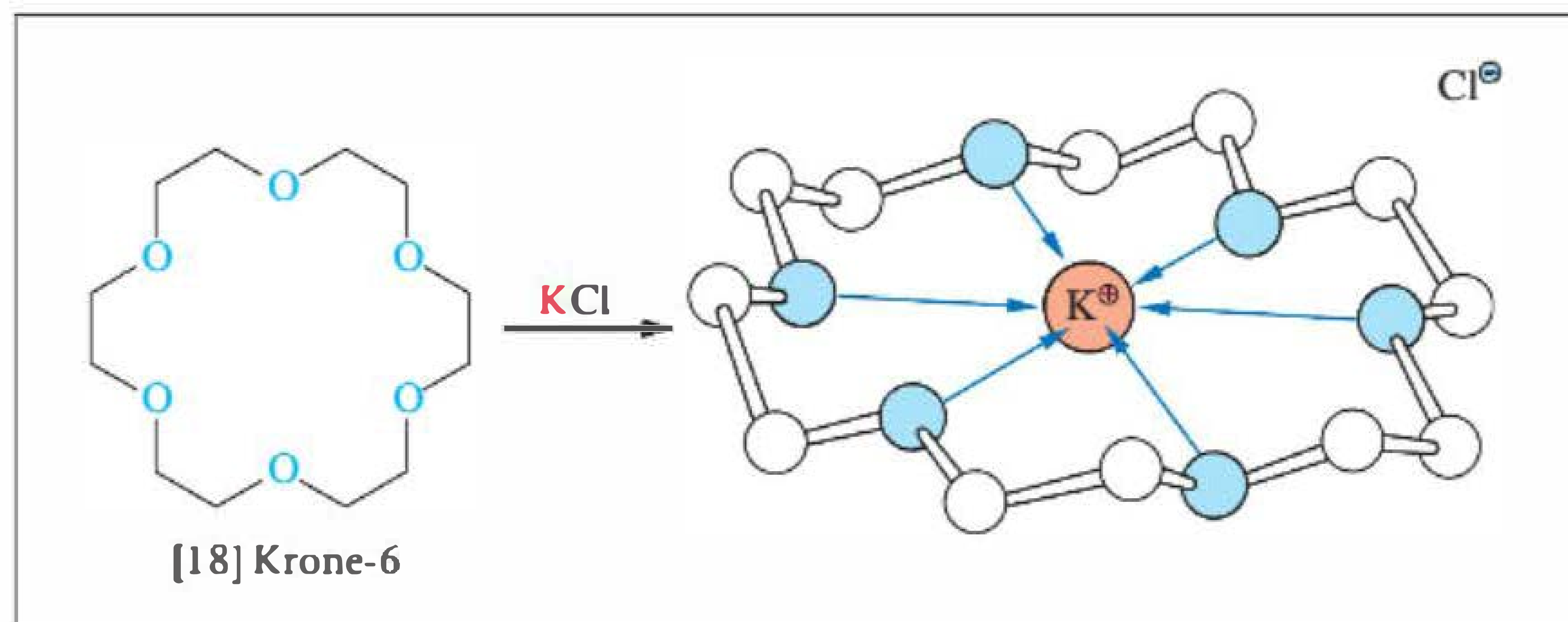
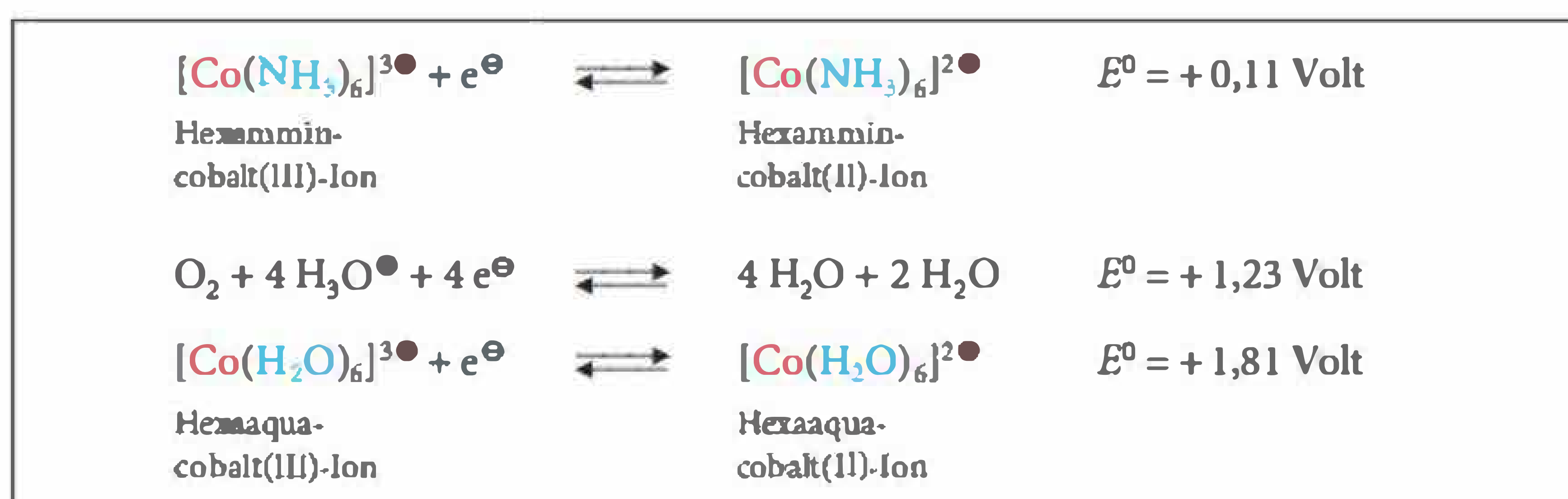


Abb.10/2 Chelatkomplex von [18] Krone-6 mit $K^⊕$.

Redoxpotenzial

Redoxpotenzial. Durch die Komplexbildung kann sich auch das *Redoxpotenzial* des Zentral-Ions verändern. Geht man vom $Co^{2⊕}$-Ion im Hexaaquakomplex mit einem Redoxpotenzial von $E^0 = +1.81$ V aus und gibt Ammoniak in die wässrige Lösuug, so wird Wasser gegen Ammoniak ausgetauscht. Das Redoxpotenzial des entstehenden *Hexammincobalt(II)*-Komplexes beträgt nur noch $E^0 = +0{,}11$ V, d.h., es ist so viel negativer geworden, dass der Komplex leicht durch Luftsauerstoff ($E^0 = +1{,}23$ V) zum *Hexammincobalt(III)*-Komplex oxidiert wird. Anders ausgedrückt: In wässriger Lösung ist Kobalt in Gegenwart von Luftsauerstoff zweiwertig ($Co^{2⊕}$), in Gegenwart geeigneter Liganden wie z. B. Ammoniak wird es jedoch zum $Co^{3⊕}$ oxidiert.



$$[Co(NH_3)_6]^{3⊕} + e^⊖ \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2⊕} \qquad E^0 = +0{,}11 \text{ Volt}$$

Hexammin-cobalt(III)-Ion — Hexammin-cobalt(II)-Ion

$$O_2 + 4\,H_3O^⊕ + 4\,e^⊖ \rightleftharpoons 4\,H_2O + 2\,H_2O \qquad E^0 = +1{,}23 \text{ Volt}$$

$$[Co(H_2O)_6]^{3⊕} + e^⊖ \rightleftharpoons [Co(H_2O)_6]^{2⊕} \qquad E^0 = +1{,}81 \text{ Volt}$$

Hexaaqua-cobalt(III)-Ion — Hexaaqua-cobalt(II)-Ion

10.6 Bedeutung von Chelatkomplexen

Die Ionen der biochemisch wichtigen *Übergangsmetalle* (Tab. 2/4) werden wegen ihrer Fähigkeit benötigt, im Stoffwechsel *Metallkomplexe*, häufig Chelatkomplexe, zu bilden. Dabei gibt es für jedes Metallion eigene (= passende) Chelatoren, die einen *Hohlraum* geeigneter Größe aufweisen. Insbesondere auch Proteine mit ihren funktionellen Gruppen können als Liganden auftreten. Die Wertigkeitsstufen und Koordinationszahlen einiger wichtiger Ionen sind:



$Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$ (4 – 6) Fe^{2+}/Fe^{3+} (6) Co^{2+}/Co^{3+} (6) Cu^{+}/Cu^{2+} (4) Zn^{2+} (4)

Warum bedient sich die Natur so unterschiedlicher und z. T. seltener Metalle aus der ersten Nebengruppe, um Enzyme durch Komplexbildung für eine bestimmte Aufgabe im Stoffwechsel zu aktivieren? Die genannten Nebengruppenelemente verfügen über zwei Valenzelektronen ($4s^2$), die leicht abgegeben werden, d.h., die Metalle sind zunächst alle zweiwertig. Unterschiede zwischen den Metallen bestehen darin, dass die 3d-Orbitale ungleich besetzt sind, von $3d^5$ beim Mangan bis $3d^{10}$ beim Zink (☞ Kap. 2.4). Dadurch wird u.a. der Radius der Metall-Ionen beeinflusst. Es ist aber auch möglich, dass bei Oxidationsprozessen zusätzlich 3d-Elektronen abgegeben werden und Ionen mit höherer Wertigkeit entstehen (Mn^{3+}, Fe^{3+} Co^{3+}). Der Wertigkeitswechsel hat Auswirkungen, z. B. auf die Koordinationszahl oder auf die Stabilität eines Metallkomplexes. Die Liganden füllen mit ihren Elektronenpaaren die leeren Orbitale der Valenzschalen auf. Dafür stehen die freien 4s/4p-Orbitale und ggf. freie 3d- oder 4d-Orbitale zur Verfügung, die in unterschiedlicher Weise hybridisieren können (z. B. sp^3, sp^3d^2 oder d^2sp^3).

Aus den vier Elementen Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff werden u. a. Proteine mit bestimmten Strukturen bereitgestellt. Die Funktion erhalten diese häufig erst durch die Einwirkung komplexfähiger Kationen, wobei kein Metall das andere ersetzen kann. Es entsteht der Eindruck, ein bestimmtes Protein „warte" auf sein zu ihm passendes Zentral-Ion. Dadurch bringen die genannten Übergangsmetalle einen sehr individuellen Einschlag in die Materie. Was Eisen, Kupfer oder Zink dadurch ausdrücken, müsste im Einzelfall genauer angesehen werden.

Metalloenzyme

Beinahe ein Drittel aller Enzyme erfordern die Anwesenheit von Metallionen, um katalytische Aktivität zu entfalten. Zu den sog. Metalloenzymen gehören z.B. die ***Peptidasen,***

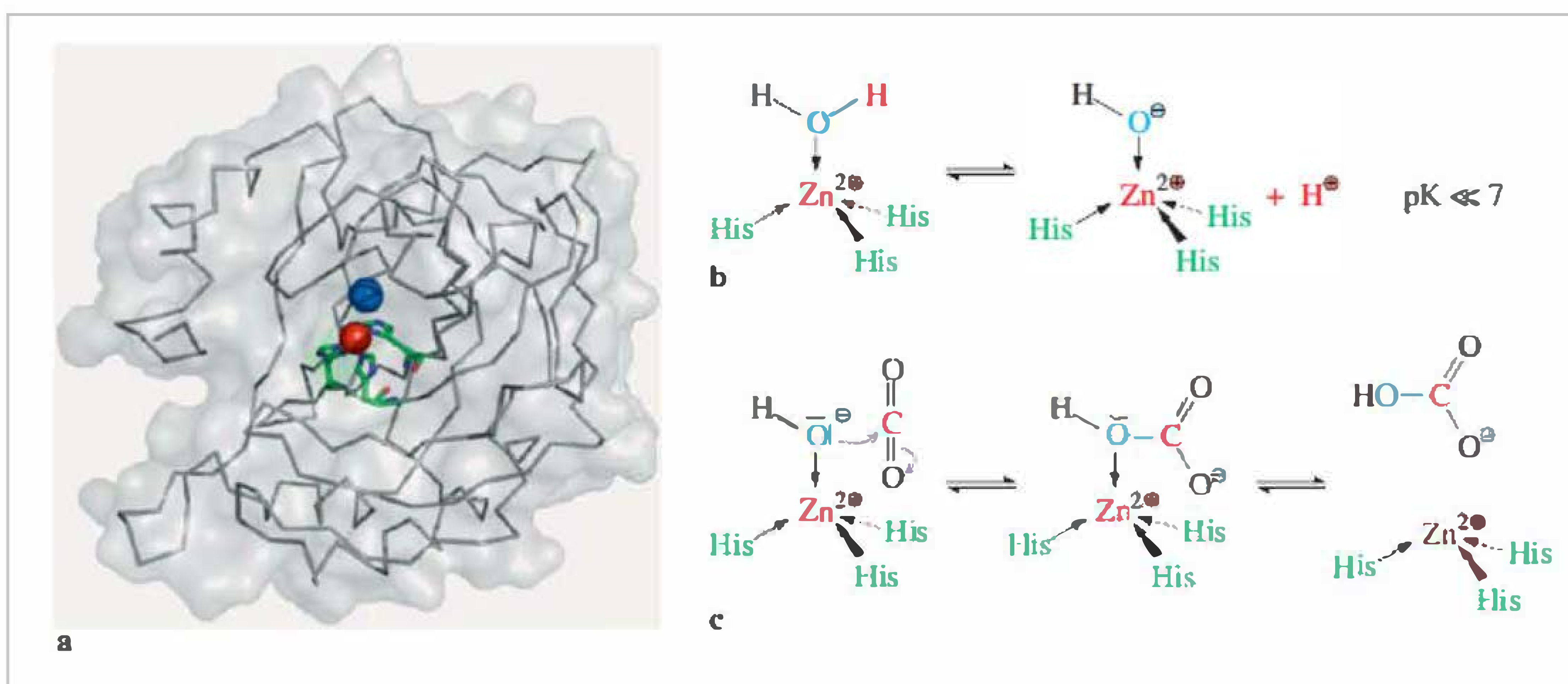


Abb. 10/3 Modell der Carboanhydrase. a) Im aktiven Zentrum des Proteins sind Zn^{2+} (rot), Wasser (blau) und die Histidinreste (grün) markiert. Die Formeln zeigen die Details des Reaktionsablaufs: b) Aktivierung des Wassers ($pK_s < 7$), c) Reaktion des Zn^{2+}-gebundenen OH^{-} mit Kohlendioxid und Ablösung von Hydrogencarbonat aus dem Komplex.

die Peptidbindungen hydrolysieren, oder die *Carboanhydrase*, die die Einstellung des Gleichgewichts zwischen CO_2 und $HCO_3^{\ominus}$ beschleunigt. In beiden Fällen wird $Zn^{2\oplus}$ benötigt, um das Wasser für die Umwandlung zu aktivieren.

Carboanhydrase

Die Carboanhydrase (Abb. 10/3) katalysiert vereinfacht ausgedrückt folgende Reaktion (☞ Kap. 8.10.6):



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^{\oplus} + HCO_3^{\ominus}$$

Dieses Gleichgewicht stellt sich vergleichsweise langsam ein und wird vom Enzym in beide Richtungen um das 10^7-Fache beschleunigt. Das ist für die Erythrocyten bedeutsam, die im Gewebe Kohlendioxid als Hydrogencarbonat ins Plasma ausschleusen und in der Lunge wieder aufnehmen, damit CO_2 abgeatmet werden kann. Für die Regulierung des Blutpuffers ist dieses Enzym unerlässlich. In ihm wird $Zn^{2\oplus}$ (rot) von drei Histidinresten des Proteins (ca. 29 kDa) „festgehalten", die vierte Koordinationsstelle ist mit einem Wassermolekül (blau) besetzt (Abb. 10/3a). Im aktiven Zentrum wird das Wasser stark acidifiziert, d. h., für ein H-Atom gilt $pK_s < 7$ (Abb. 10/3b). Dadurch entsteht ein reaktives $OH^{\ominus}$, das CO_2 am C-Atom angreift und sich dabei vom $Zn^{2\oplus}$ ablöst (Abb. 10/3c). In umgekehrter Richtung kann $HCO_3^{\ominus}$ sich statt an Wasser mit einem seiner O-Atome an $Zn^{2\oplus}$ anlagern und CO_2 freisetzen.

Metalloproteine

Ein anderes Beispiel sind die *Zinkfinger-Proteine*, die unter Mitwirkung von $Zn^{2\oplus}$ bestimmte Proteine so in ihrer Struktur verändern, dass sie an die DNA binden und das Ablesen des genetischen Codes regulieren können. Hier wirkt das Metallion nur an der Ausbildung einer bindungsfähigen Struktur des Metalloproteins mit, nicht an einem katalytischen Prozess.

Hämoglobin

Hämoglobin. Von großer Bedeutung für den Sauerstofftransport im Blut ist das *Hämoglobin*, ein Metalloprotein, das den roten Blutzellen ihre Farbe verleiht. Es hat eine Molmasse von 64500 Da und besteht aus vier Proteinketten mit je einer *Häm*-Gruppe. Häm ist ein Chelatkomplex eines vierzähnigen Tetrapyrrol-Ringsystems *(= Porphyrin)* mit einem $Fe^{2\oplus}$-Ion im Zentrum. Vier Koordinationsstellen des Zentral-Ions werden von den vier N-Atomen der *Pyrrolringe* besetzt. Da zwei Pyrrolringe jeweils ein Proton abgegeben haben und als Anion vorliegen, wird die Gesamtladung des Häms zu null. Das Ringsystem ist über

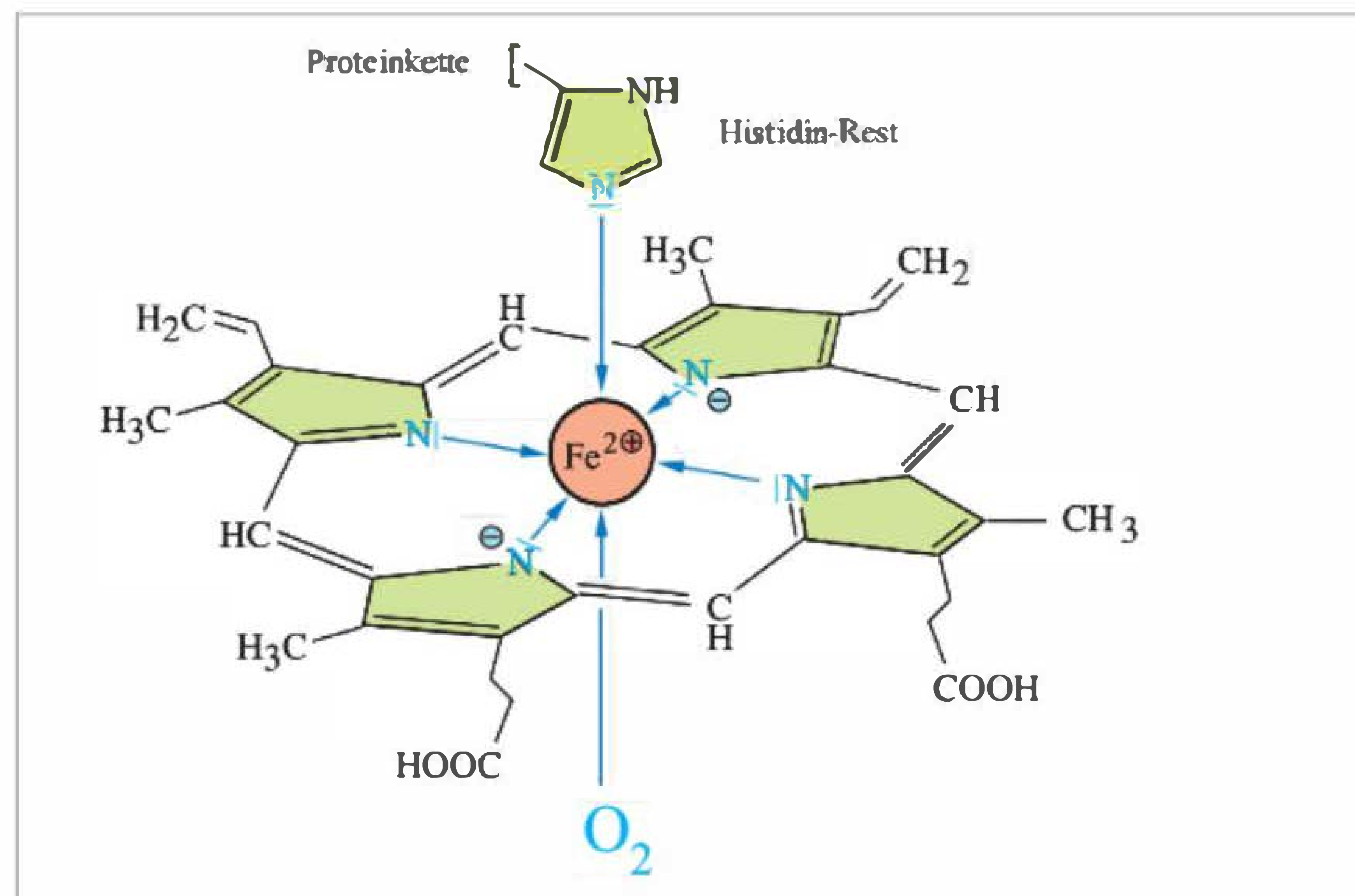


Abb. 10/4 Struktur des Häms mit den zusätzlichen Liganden im Hämoglobin (Histidin der Proteinkette und Sauerstoff).

die Doppelbindungen konjugiert, damit sind die vier koordinativen Bindungen zum Zentral-Ion des Häms gleichwertig.

Die fünfte Koordinationsstelle am Fe^{2+} nimmt das freie Elektronenpaar eines Histidin-N-Atoms ein und bindet damit die Häm-Gruppe an das Protein-Molekül. An die sechste Koordinationsstelle lagert sich reversibel Sauerstoff an (Anlagerungskomplex, Abb. 10/4). Da Hämoglobin in jeder der vier Proteinketten eine Häm-Gruppe trägt, kann es vier Moleküle Sauerstoff (O_2) in den Alveolen der Lunge aufnehmen und im Gewebe wieder abgeben.

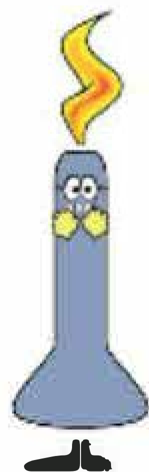
Durch die Beladung mit Sauerstoff verändert das Hämoglobin seine Farbe, das venöse Blut ist purpurrot, das arterielle, mit Sauerstoff beladene dagegen scharlachrot. Außerdem ändert das Hämoglobin seine Raumstruktur und es gibt kooperative Effekte hinsichtlich der Sauerstoffbeladung, d. h., die Tendenz zur Aufnahme des vierten O_2-Moleküls ist stärker als die für das erste. Trotz der direkten Berührung von Fe^{2+} mit Sauerstoff tritt *kein* Wechsel in der Wertigkeit des Eisens ein, dieses bleibt *zweiwertig*, d. h., während des Sauerstofftransportes findet keine Redoxreaktion statt. Wird das Zentral-Ion im Hämoglobin spontan zu Fe^{3+} aufoxidiert, entsteht Methämoglobin, das noch Sauerstoff aufnehmen, aber im Gewebe nicht mehr abgeben kann.

Atemgift

Kohlenmonoxid (CO, Tab. 10/1) ist ein starkes Atemgift, weil es mit einer etwa 300-fach höheren Affinität als Sauerstoff an das Fe^{2+}-Ion des Häms bindet und damit den Sauerstofftransport stört. Nur 1 Vol.-% CO in der Atemluft führt innerhalb von fünf Minuten zum Tod. Die Bindung von Kohlenmonoxid an das Zentral-Ion ist bevorzugt, weil sich die Hybridisierung der Valenzelektronen von Fe^{2+} so verändert, dass alle Liganden, also auch CO, fest gebunden sind (Durchdringungskomplex).

Chelatoren in der Anwendung.

1. Behandelt man lebende Organismen mit geeigneten Chelatoren, so binden diese mehr oder weniger stark die in der Umgebung vorhandenen Metallionen. Dies kann zum Absterben der Organismen führen, weil die Ionen wichtiger Spurenelemente nicht mehr verfügbar sind.
2. Bei *Schwermetallvergiftungen* können z. B. Hg^{2+}- oder Pb^{2+}-Ionen durch geeignete Chelatoren wie EDTA oder Mercaptoverbindungen (☞ Kap. 13.3) komplexiert und zur Ausscheidung gebracht werden (Entgiftung durch eine Chelat-Therapie).
3. Die *Blutgerinnung*, die nur in Gegenwart von *freien* Ca^{2+}*-Ionen* abläuft, kann außerhalb des Körpers durch Zugabe von *Citrat* oder *EDTA* unterbunden werden. Bei der Blutabnahme verwendet man je nach Untersuchungsziel spezielle Röhrchen, z. B. eine *EDTA-Monovette* (rot) oder eine *Citrat-Monovette* (grün), die den jeweiligen Chelator schon enthalten.
4. Der Gehalt von Metallionen in einer Lösung kann durch *Titration* mit einer definierten, z. B. 0,1 M EDTA-Lösung quantitativ bestimmt werden *(Komplexometrie)*, z. B. die Härte des Wassers, die auf dem Gehalt an Ca^{2+} beruht. Der Äquivalenzpunkt wird mit Hilfe eines Komplex-Indikators angezeigt.
5. Viele Komplexverbindungen der Übergangsmetalle sind paramagnetisch, d. h., die Verbindung wird in ein Magnetfeld hineingezogen. Ursache dafür ist das Vorhandensein eines ungepaarten Elektrons. Metallkomplexe mit diesen Eigenschaften spielen in der Materialforschung eine Rolle und finden in der medizinischen Diagnostik (Magnet-Resonanz-Tomographie) Verwendung (☞ Kap. 23.4).





Gift und Botenstoff zugleich

Überraschenderweise wirkt *Kohlenmonoxid* trotz seiner Giftigkeit ähnlich wie *Stickstoffmonoxid* (NO) und *Schwefelwasserstoff* (H_2S) als Botenstoff im Stoffwechsel. Die Bereitstellung der drei sog. Gasotransmitter erfolgt bei Bedarf enzymatisch. Da diese sowohl wasser- als auch fettlöslich sind, können sie leicht durch Zellmembranen diffundieren. Sie bewirken z. B. die Erweiterung von Blutgefäßen *(Vasodilatation)* und beeinflussen das Nervensystem.

Der Mensch produziert täglich etwa 3–6 mL CO. Diese endogene Produktion kann unter pathologischen Bedingungen noch erheblich ansteigen. Erhöhte CO-Werte sind im Atem messbar und geben Hinweise auf Krankheiten (z. B. Asthma, zystische Fibrose, Dia-

betes). Die Hauptquelle für CO im Körper ist der Abbau des Häms aus dem Blutfarbstoff Hämoglobin durch die Häm-Oxygenase, ein Enzym, dessen Wirkung man bei der Verfärbung eines Hämatoms von blaurot über grün nach gelb sehen kann. Der Hauptwirkungsbereich von CO ist das Herz-Kreislauf-System, es reguliert u.a. den Blutdruck unter Stressbedingungen und die Abstoßung von Organtransplantaten.



Morbus Wilson

Diese vererbbare Kupferspeicherkrankheit fällt vor allem durch eine fortschreitende *Leberzirrhose*, aber auch durch *psychische Veränderungen* infolge von Kupferablagerungen im Zentralnervensystem (Stammganglien) auf. Bei Erstmanifestation der Krankheit sind die Patienten zwischen 5 und 24 Jahre alt. Der primäre Defekt liegt in den Leberzellen, die normale Kupferausscheidung über die Galle ist gestört. Bei fast allen Patienten ist außerdem das Kupfer bindende α_2-Globulin *Coeruloplasmin* im Serum vermindert, wodurch sich die intrazelluläre Kupferkonzentration erhöht, was zu Zellschädigungen führt. Im Auge der Patienten ist charakteristischerweise ein gelbbrauner *Kornealring* zu sehen, der Kayser-Fleischer-Ring. Unbehandelt sterben die Patienten an dieser Erkrankung. Die Therapie besteht in lebenslanger Gabe von *Kupfer bindenden Chelatoren* (z.B. Penicillamin) oder in einer *Lebertransplantation*.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s.a. Glossar) und – wo möglich – Abkürzungen oder Beispiele angeben können:

Koordinative Bindung – Metallkomplex – Zentral-Ion – Ligand – Koordinationszahl – Gesamtladung – Chelator – Chelatkomplex – EDTA – Ligandenaustausch-Reaktion – Aquakomplex – Zerfallskonstante – Bildungskonstante – Komplex-Stabilität – inerte Metallkomplexe – Chelat-Effekt.

Aufgaben

1. Nennen Sie drei Anionen und drei Moleküle, die als *Liganden* in einem *Metallkomplex* in Frage kommen!
2. Geben Sie für die Komplexe $[Fe(H_2O)_4(SCN)_2]^{\oplus}$ und $[Au(CN)_4]^{\ominus}$ die *Koordinationszahl*, die *Ladung* des Zentral-Ions und den Namen an!
3. Geben Sie ein Beispiel für einen *Chelator*!
4. Formulieren Sie die allgemeine Strukturformel für einen 1:2-Chelatkomplex mit einem *zweizähnigen Chelator*!
5. Welche *Koordinationszahl* haben $Fe^{2\oplus}$, $Co^{3\oplus}$, $Cu^{2\oplus}$ und $Zn^{2\oplus}$ vorzugsweise?
6. Um $Ca^{2\oplus}$ mit EDTA zu komplexieren, muss man auf den pH-Wert der Lösung achten. Arbeitet man in saurem oder schwach alkalischem Milieu? Begründen Sie die Antwort!
7. Silberchlorid löst sich in Ammoniaklösung. Dabei entsteht der *Diamminsilber(I)-Komplex*. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!
8. $[Zn(NH_3)_4]^{2\oplus}$ und $[Zn(CN)_4]^{2\ominus}$ haben folgende Bildungskonstanten: $K_f = 10^{10}$ bzw. 10^{18}. Wenn Sie zu einer ammoniakalischen Zinksulfatlösung Kaliumcyanid geben, welcher Komplex entsteht bevorzugt? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!
9. Warum kann ein thermodynamisch instabiler Komplex trotzdem beständig sein?
10. Suchen Sie in diesem Buch die Formel für *Penicillamin* und formulieren Sie den Chelatkomplex mit $Cu^{2\oplus}$. Der Chelator ist zweizähnig, die Ligandenatome sind Stickstoff und Schwefel, die SH-Gruppe wird vorher deprotoniert.
11. Nennen Sie drei *Eigenschaften* eines Metallions, die sich durch Komplexbildung ändern können, und geben Sie je ein Beispiel!
12. Lesen Sie nochmals die Angaben zum *Hämoglobin* auf S. 175 und berechnen Sie den *Eisengehalt im Hämoglobin* in % (Atommasse Fe: 56 g/mol).
13. Warum ist *Kohlenmonoxid* giftig?

14. *Natriumpentacyanidonitrosylferrat(III)* (Trivialname: Nitroprussid-Natrium) wird zur Entlastung des Herzens bei akutem Herzversagen verwendet, weil es kurzfristig NO freisetzt (☞ S. 148). Geben Sie die Struktur dieser Verbindung an. Beachten Sie, dass NO ein Radikal ist und im Zuge der Komplexbildung ein Elektron an Fe^{3+} abgibt, dieses also reduziert.
15. Wann ist ein Metallkomplex paramagnetisch?
16. Entschieden Sie, welche der nachfolgenden Feststellungen richtig oder falsch sind.
    - 16.1 Ammoniak kann in Metallkomplexen als Ligand auftreten, da sich am Stickstoffatom eine freies Elektronenpaar befindet.
    - 16.2 Bei Aquakomplexen ist das Zentral-Ion mit einer definierten Zahl an Wassermolekülen umgeben.
    - 16.3 Bei hydratisierten Metall-Ionen ist die Zahl der Wassermoleküle in einer Hydrathülle genau festgelegt.
    - 16.4 Zentral-Ion und Ligand stellen jeweils ein Elektron für die koordinative Bindung zur Verfügung.
    - 16.5 Die Koordinationszahl hängt u. a. von der Ladung des Zentral-Ions ab.
    - 16.6 Es gibt auch ungeladene Metallkomplexe.
    - 16.7 Molekularer Sauerstoff kann in Metallkomplexen Ligand sein.
    - 16.8 Chelatkomplexe sind stabiler als vergleichbare Metallkomplexe mit einzähnigen Liganden.
    - 16.9 Im Metallkomplex $[Ca(EDTA)]^{2-}$ hat das Zentral-Ion die Koordinationszahl 1.
    - 16.10 Die Gesamtladung eines Metallkomplexes ist immer positiv.
    - 16.11 Ligandenaustausch findet immer dann statt, wenn der zugegebene Ligand einen stabileren Metallkomplex bildet.
    - 16.12 Je größer der Wert der Bildungskonstanten K_k ist, desto mehr Komplexverbindung liegt im Gleichgewicht vor.
    - 16.13 Ein inerter Komplex muss nicht unbedingt thermodynamisch stabil sein.
    - 16.14 Die Farbe eines Metallkomplexes entspricht derjenigen der Liganden.

KAPITEL

11 Einführung und Kohlenwasserstoffe

Orientierung

Die Chemie des Lebens basiert auf dem Kohlenstoff. Kohlenstoffverbindungen gibt es jedoch auch außerhalb von Lebewesen; sie können im Labor hergestellt werden. Die Gesamtheit der chemischen und biochemischen Prozesse mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen fasst man heute unter dem Begriff „Organische Chemie" zusammen. Egal, ob Sie Schmerzmittel oder Antibiotika, den Abbau von Zuckern, den Sehprozess im Auge oder die Synthese der uns umgebenden Kunststoffe betrachten, die beteiligten organischen Verbindungen sind nach ähnlichen Prinzipien aufgebaut. Diese Vielfalt zu ordnen und wiederkehrende Reaktionsabläufe zu erkennen, ist für das Verständnis der Biochemie und der Pharmakologie von Bedeutung.

Dem großen Kapitel der Organischen Chemie wollen wir uns stufenweise nähern, d.h., wir befassen uns zunächst mit den vergleichsweise einfach gebauten *Kohlenwasserstoffen*, um grundlegende Begriffe und Reaktionen kennenzulernen, die wir im Anschluss für das Verständnis komplexerer Moleküle benötigen.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Warum steht das Element Kohlenstoff im Mittelpunkt der Evolution des Lebens auf der Erde?
- Wie entsteht die Vielfalt biocbemischer Verbindungen und wie lässt sich diese Vielfalt ordnen?
- Wie ist es möglich, dass zwei Verbindungen dieselbe Summenformel haben, aber ganz verschiedene Eigenschaften?
- Welche Strukturteile organischer Moleküle sind welchen chemischen Reaktionen besonders zugänglich?
- Was ist ein Cyclohexansessel, was ein Isoprenoid?

11.1 Grundlagen

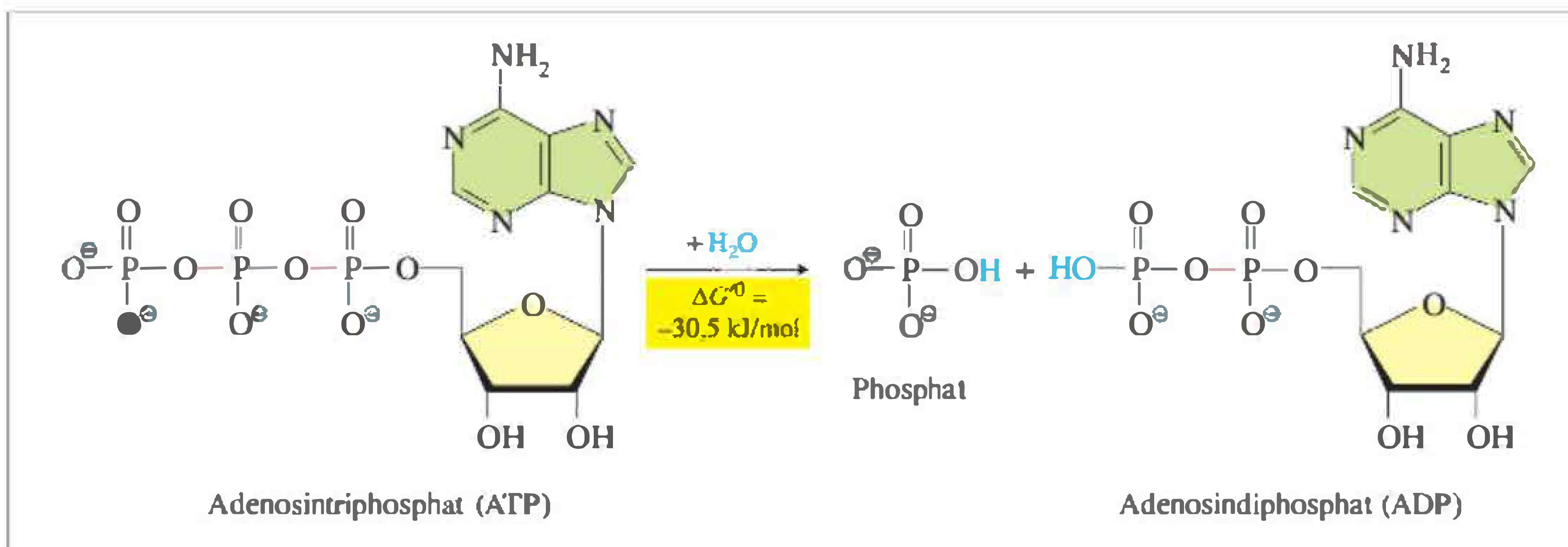
11.1.1 Organische Chemie – die chemische Brücke in die Welt des Lebens

Bisher standen Strukturen und Eigenschaften von überwiegend mineralischen Stoffen im Mittelpunkt, die sich aus verschiedenen chemischen Elementen aufbauen. Nun wenden wir uns gezielt der Organischen Chemie zu. Das bedeutet, wir studieren Verbindungen, die sich vom Element Kohlenstoff ableiten und die zusätzlich die Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und/oder Stickstoff zu ihrem Aufbau benötigen. 98% der organischen Substanz heutiger Lebewesen bestehen aus diesen vier Elementen. Mit weitem Abstand folgen etwa 16 andere Elemente (☞ Kap. 2.5).

Grundelemente

! Die vier Grundelemente biochemischer Verbindungen sind **Kohlenstoff** (C), **Wasserstoff** (H), **Sauerstoff** (O) und **Stickstoff** (N).

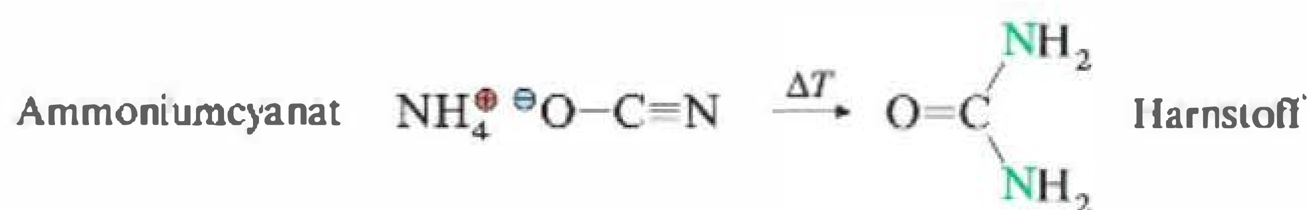
Die aus den vier Grundelementen aufgebauten Verbindungen sind Träger der Lebensfunktionen nach erstaunlich allgemein gültigen Prinzipien, die für Mikroorganismen, Pflanzen und Tiere bis hin zum Menschen gleichermaßen gelten. Zum Beispiel speichert das von allen Lebewesen benötigte ATP (Adenosintriphosphat) Energie in Form von Phosphorsäureanhydrid-Bindungen (rot markiert) und kann die Energie an geeigneter Stelle durch Spaltung der endständigen Bindung wieder abgeben.



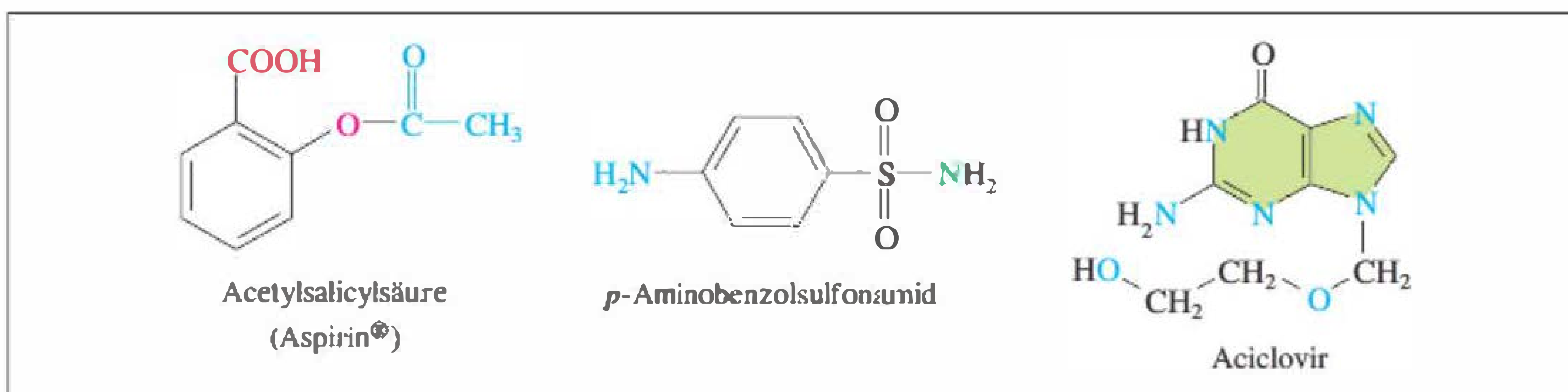
Adenosintriphosphat (ATP) Adenosindiphosphat (ADP)

Geburtsstunde der Organischen Chemie. Ende des 18. Jahrhunderts bezeichnete man Verbindungen mineralischer Natur als anorganisch und solche, die nur in lebenden Organismen entstehen bzw. vorkommen, als organisch. Die Grenze war wie ein Dogma und es schien ausgeschlossen, dass sich anorganische Verbindungen außerhalb von Lebewesen, z.B. im Reagenzglas eines Chemikers, in organische umwandeln. Vor diesem Hintergrund muss man die bahnbrechende Arbeit von *Friedrich Wöhler* sehen. Er wies 1828 nach, dass beim Erhitzen von Ammoniumcyanat, einer anorganischen Verbindung, Harnstoff entsteht, der mit dem aus Urin isolierten Harnstoff identisch ist.

Harnstoff



Diese Entdeckung wirkte wie eine Befreiung im Denken und kann als Geburtsstunde der *Organischen Chemie* und der *Biochemie* bezeichnet werden. Seitdem sind viele Millionen organische Verbindungen synthetisch im Labor hergestellt worden, darunter solche, die in der Natur vorkommen, wie *Aminosäuren* und *Peptide*, *Kohlenhydrate*, *Fette*, *Vitamine* oder *Hormone*, aber auch solche, die es in der Natur nicht gibt, wie z. B. die Arzneistoffe *Aspirin*®, die *Sulfonamide* oder *Aciclovir*.



Acetylsalicylsäure (Aspirin®) *p*-Aminobenzolsulfonamid Aciclovir

11.1.2 Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff

Für den Einstieg in die Organische Chemie benötigen wir *Kenntnisse über die Atombindung* (kovalente Bindung). Es wird daher empfohlen, zunächst das Kapitel 3.4 zu wiederholen.

Bindungen am Kohlenstoff. Der vierbindige Kohlenstoff, z.B. im Methan (CH_4), ist *sp^3-hybridisiert*: Die vier von ihm ausgehenden Atombindungen weisen in die Ecken eines *Tetraeders*. Die sp^3-hybridisierten C-Atome können untereinander einfache Atom-

σ-Bindung

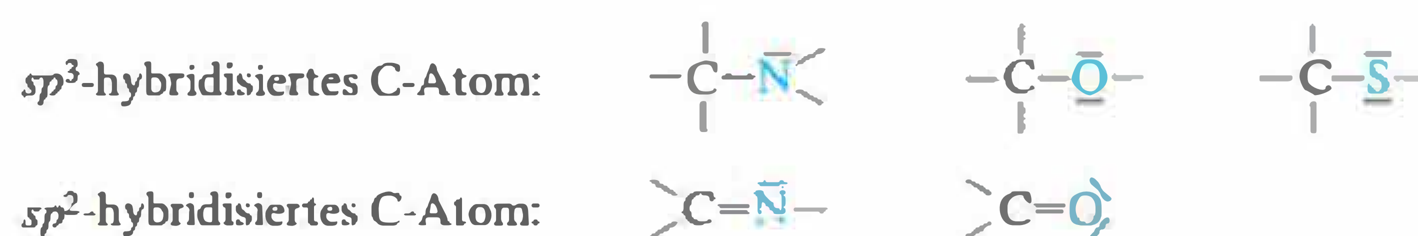
bindungen (σ-Bindungen) bilden. C-Atome sind um die C–C-Einfachbindung frei drehbar.

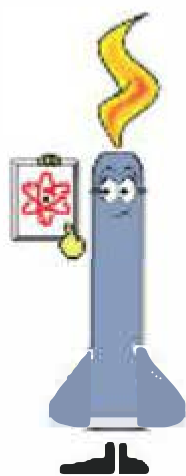
π-Bindung

Zwischen zwei C-Atomen kann sicb auch eine Doppelbindung ausbilden, die sicb aus einer σ- und einer π-Bindung zusammensetzt. Die Orbitale der π-Bindung sind räumlich so angeordnet, dass die beteiligten *sp^2-hybridisierten* C-Atome sich nicht mehr frei gegeneinander drehen können (Aufhebung der freien Drehbarkeit, Abb. 3/10 und Abb. 11/4). Die π-Bindung ist nicht ganz so fest und leichter polarisierbar, d. h. reaktionsfähiger als eine σ-Bindung.

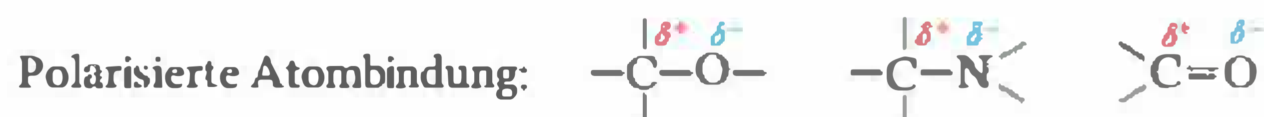
Heteroatome

Ausgehend von den einfachsten organischen Verbindungen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, bezeichnet man alle anderen Elemente als **Heteroatome**. Dazu gehören im Bereich der Biomoleküle insbesondere Sauerstoff und Stickstoff, aber auch Schwefel und Phosphor. Normalerweise bilden C-Atome zu den Heteroatomen Einfachbindungen aus, zum Sauerstoff und Stickstoff können es auch Doppelbindungen sein. Beim Stickstoff sind sogar Dreifachbindungen (z. B. Blausäure: H–C≡N) möglich. Die freien Bindungen an den Kohlenstoffatomen deuten jeweils an, dass dort beliebige Reste stehen können, z. B. Wasserstoffatome oder Alkylgruppen.

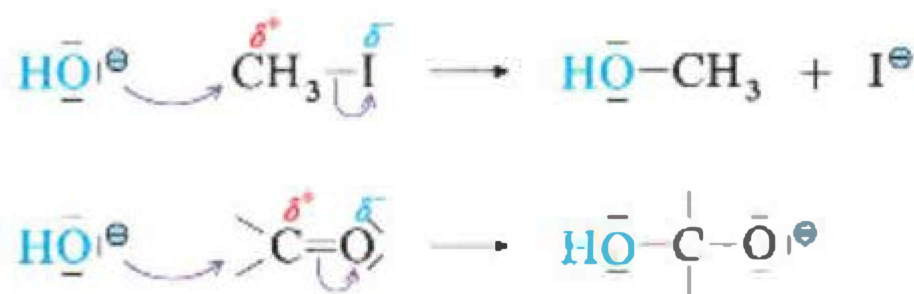




Polarisierte Atombindungen. Verglichen mit den C–C-Bindungen unterscheiden sich Atombindungen unter Beteiligung von Heteroatomen deutlich. C–C-Bindungen sind wie C–H-Bindungen nicht polarisiert, da die aneinander gebundenen Atome gleiche oder sehr ähnliche Elektronegativität besitzen (Abb. 3/2). Sauerstoff und Stickstoff sind jedoch elektronegativer als Kohlenstoff. Dies bedeutet, dass die Bindungselektronen nicht mehr symmetrisch zwischen den Atomen verteilt sind, sondern stärker zum Heteroatom hingezogen werden. Die Polarisierung der Atombindung wird durch die Zeichen δ^+ und δ^- an den entsprechenden Atomen markiert. Auch die C=O-Doppelbindung ist polarisiert.

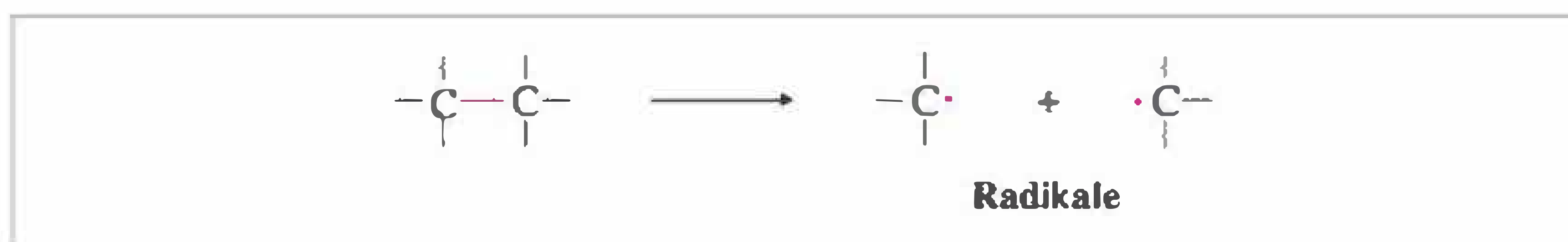


Bei den *Reaktionen* organischer Moleküle spielt die *polarisierte Atombindung* eine wichtige Rolle. Immer dort, wo eine Polarisierung auftritt, können entgegengesetzt geladene, polarisierte oder polarisierbare Teilchen reagieren und eine bestehende Bindung verändern. Es findet eine chemische Reaktion statt. Der gebogene Pfeil in den Formelbildern kennzeichnet den Angriff bzw. die Verschiebung eines Elektronenpaares bei einer Reaktion. Mit anderen Worten: Es gibt Elektronenpaardonatoren und Elektronenpaarakzeptoren, die im chemischen Prozess aufeinanderstoßen und eine Neuordnung der Atombindungen, d. h. eine Stoffumwandlung, induzieren. Die senkrechten und waagerechten Striche am $OH^{\ominus}$-Ion kennzeichnen die freien Elektronenpaare, wobei jeder Strich für ein Elektronenpaar steht.



Radikale

Radikale. Alternativ kann eine Atombindung auch so getrennt werden, dass beide Bindungspartner nach der Trennung je ein einzelnes, ungepaartes Elektron tragen. In diesem Fall entstehen Radikale, die häufig sehr reaktiv sind, weil dem Kohlenstoff am stabilen Elektronenoktett ein Elektron fehlt (☞ Kap. 11.4).



11.1.3 Funktionelle Gruppen am Kohlenstoff

Organische Verbindungen, deren Kohlenstoffatome andere Bindungspartner als Wasserstoff tragen, können formal so entstehen, dass eines oder mehrere H-Atome durch andere Atome oder Atomgruppen *substituiert* (ersetzt) werden (Tab. 11/1). So veränderte Kohlenstoffatome beeinflussen die physikalischen Eigenschaften einer Verbindung sehr stark und sind Zentren erhöhter chemischer Reaktivität. Bei den Alkanen (☞ Kap. 11.2) fehlen in diesem Sinne funktionelle Gruppen, sie sind entsprechend reaktionsträge. Ganz anders verhalten sich die Alkene (☞ Kap. 11.5), die eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen aufweisen.

funktionelle Gruppen

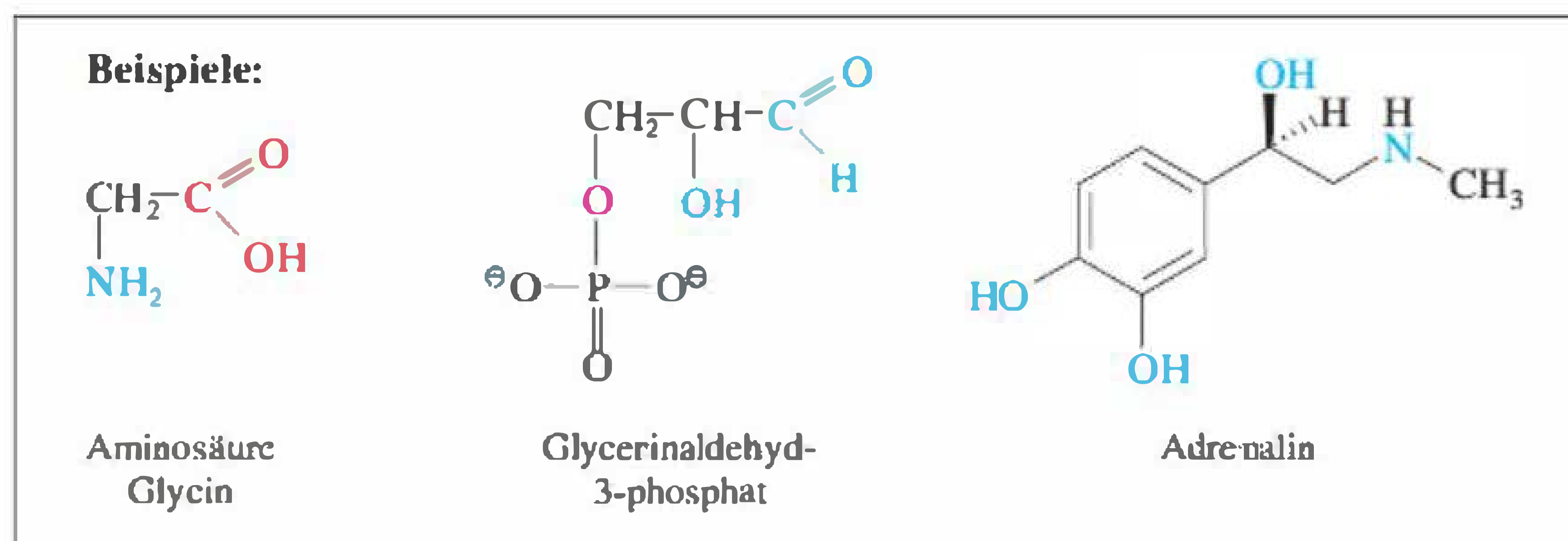
> **!** Spezielle Gruppen, die den Charakter einer organischen Verbindung prägen, bezeichnet man als **funktionelle** Gruppen. Sie geben einer Substanzfamilie den Namen und bestimmen die chemische Reaktivität.

Durch die funktionellen Gruppen lassen sich viele organische Verbindungen systematisch erfassen; diese Systematik erleichtert die Übersicht und vereinfacht das Lernen, auch sind Voraussagen auf die Eigenschaften unbekannter Verbindungen möglich. Die Organische Chemie erhält ihre Dynamik aus der Chemie der funktionellen Gruppen, die an einem Kohlenstoffgerüst stehen. Deshalb sind die nachfolgenden Kapitel dieses Buches nach funktionellen Gruppen geordnet, die den verschiedenen Familien organischer Ver-

Tab. 11/1 Beispiele für funktionelle Gruppen und die zugehörigen Substanzfamilien. An den freien Bindungen können H-Atome oder beliebige organische Reste hängen.

C-Atom, an dem substituiert wird	Beispiele für funktionelle Gruppen				
—C—H	—C—OH Alkohole	—C—NH₂ Amine	—C—O—C— Ether		
H—C—H	>C=C< Alkene (olefinische Doppelbindung)	>C=O Carbonylverbindungen	>C=NH Imine		
H—C—H (3 H)	—C≡C— Alkine	—C(=O)OH Carbonsäuren	—C(=O)NH₂ Amide	—C(=O)—O—C— Ester	—C≡N Nitrile

bindungen zugrunde liegen. Wichtige biochemische Verbindungen weisen zwei und mehr verschiedene funktionelle Gruppen auf, wodurch sich z. T. erstaunliche Eigenschaften ergeben.



Es gibt für multifunktionelle Verbindungen Bezeichnungen, die im Namen keine oder unvollständige Hinweise auf bestimmte funktionelle Gruppen enthalten (z.B. Peptide, Kohlenhydrate, Lipide, Catecholamine). Wir entwickeln nachfolgend die Strukturzusammenhänge in steigender Komplexität. Wenn Sie die Kapitel in der vorgegebenen Reihenfolge bearbeiten, erhalten Sie eine gut geordnete Übersicht und können so am Ende komplexe Moleküle wie das Vitamin B_{12} (s. S. 406) mit chemischen Augen „lesen".

11.1.4 Elementare Reaktionstypen am Kohlenstoff

Die funktionellen Gruppen bestimmen das Reaktionsverhalten organischer Moleküle. Überraschend ist nun, dass es im Prinzip nur vier elementare Reaktionstypen für die Vielzahl von chemischen Reaktionen gibt, die den Stoffumwandlungen zugrunde liegen. Diese werden nachfolgend zunächst allgemein benannt und beschrieben. Die Beispiele dazu finden Sie in den nachfolgenden Kapiteln. Es gibt bei den chemischen Reaktionen mit verschiedenen funktionellen Gruppen einen durchgehenden „roten Faden", der Ihnen das Verständnis erleichtert. Sie sind nicht gezwungen, etwas auswendig zu lernen, was sich verstehen und einordnen lässt.

Tab. 11/2 Elementare Reaktionstypen in der Organischen Chemie.

Reaktionstyp	Reaktion (allg. Beispiel)	Beschreibung
Substitution	A—B + X ⟶ A—X + B	Ersatz eines Substituenten durch einen anderen in einem Molekül
Addition (Hinreaktion)	A=B + X—Y ⇄ A(—X)—B(—Y)	Anlagerung eines Moleküls X–Y an eine Doppelbindung eines anderen Moleküls
Eliminierung (Rückreaktion)		Abspaltung eines Moleküls X–Y aus einer Verbindung unter Bildung einer Doppelbindung
Umlagerung	A(—X)—B(—Y) ⟶ A(—Y)—B(—X) A=B—C—D ⟶ A—B—C=D	Umwandlung eines Moleküls unter Erhalt der Summenformel (Isomerisierung)

Elektrophil und Nucleophil. Aus Tabelle 11/2 ergibt sich, dass verschiedene Partner miteinander reagieren *(Substitution, Addition)*, Moleküle abgespalten werden *(Eliminierung)* oder ein Molekül sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen unter Erhalt der Summenformel verwandelt *(Umlagerung)*. Neben der Kenntnis des Reaktionstyps benötigt man ein grundlegendes Verständnis für die Art der Teilchen und die Polarisierung der Atome, die unmittelbar an der Reaktion beteiligt sind (Tab. 11/3). Entscheidend ist das Teilchen

Elektrophil, Nucleophil

11

oder die Gruppe, die ein Molekül primär angreift und damit die chemische Reaktion auslöst. Die angreifende Gruppe bestimmt, ob eine Substitution z. B. als *radikalisch*, *nucleophil* oder *elektrophil* einzuordnen ist.

Tab. 11/3 Klassifizierung miteinander reagierender Partner bei organisch-chemischen Reaktionen.

Reaktionspartner	Abk.	Beschreibung	Beispiele
Radikal	R•	Teilchen mit einem oder zwei ungepaarten Elektronen	Alkylradikale R•, NO, O_2 Halogenatome X•
Nucleophil (= „Kern-liebend")	|Nu, |$Nu^{\ominus}$	Elektronenpaardonator; Anion oder Gruppe mit freiem Elektronenpaar oder elektronenreicher π-Bindung	Sauerstoffatom in $OH^{\ominus}$, H_2O oder Alkoholen ROH Halogenid-Ionen $X^{\ominus}$, Stickstoffatom in Ammoniak (NH_3) oder Aminen ($R\text{-}NH_2$)
Elektrophil (= „Elektronen-liebend")	E, $E^{\oplus}$	Elektronenpaarakzeptor; Kation mit einer Elektronenlücke oder Gruppe mit positiver Polarisierung	$H^{\oplus}$, $Br^{\oplus}$, SO_3 $>\overset{\delta+}{C}=O$ (C-Atom in Carbonylgruppen) $-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}{}^{\oplus}$ (Carbenium-Ion)

Ein Radikal enthält ein oder zwei ungepaarte Elektronen und ist ein sehr reaktives Teilchen (☞ Kap. 11.1.2).

Ein Nucleophil ist ein Elektronenpaardonator. Dies können elektronenreiche π-Bindungen sein oder freie Elektronenpaare eines Anions oder eines Dipolmoleküls.

Ein Elektrophil ist ein Kation oder eine Gruppe mit positiver Polarisierung (elektrophiles Zentrum). Es besitzt eine Elektronenlücke, die ein Partner mit seinen Elektronen auffüllen kann, es ist ein Elektronenpaarakzeptor.

Ein Nucleophil greift mit seinem freien Elektronenpaar ein Elektrophil an und bildet eine neue chemische Bindung. $OH^{\ominus}$ ist so ein Nucleophil und reagiert entsprechend, wie die beiden Beispiele in ☞ Kap. 11.1.2 zeigen. Der Angriff wird durch einen gebogenen Pfeil markiert. Sobald klar ist, welches Atom einer Gruppe als Nucleophil in Frage kommt und wo eine andere Gruppe ein elektrophiles Zentrum aufweist, lässt sich der Verlauf einer chemischen Reaktion vorhersagen bzw. abschätzen.



Bei organisch-chemischen Reaktionen im Umfeld von C-Atomen führt das Zusammentreffen von Nucleophil und Elektrophil zu einer kovalenten Bindung zwischen den Reaktionspartnern.

11.1.5 Kohlenstoff ist einzigartig

Bedeutung der kovalenten Bindung. Eine interessante Frage ist, warum gerade das Element Kohlenstoff zum Träger des Lebens wurde. Welches sind die besonderen Eigenschaften, die ihn dazu befähigen? Die Antwort ergibt sich aus der Stellung des Kohlenstoffs in der Mitte der 2. Periode im Periodensystem (Abb. 2/1). Die Atome der Elemente links von ihm geben eher Elektronen ab und werden zu Kationen (z. B. das Alkalimetall *Lithium*), die rechts von ihm nehmen eher Elektronen auf und werden zu Anionen (z. B. das Halogen *Fluor*). Ein Kohlenstoffatom gibt weder Elektronen ab, noch nimmt es welche auf, es *teilt* die Elektronen mit seinen Nachbarn. Wie sieht das aus? Kohlenstoff steht in Gruppe 14 und verfügt über vier Valenzelektronen. Gibt jeder Bindungspartner ein Elektron dazu, entsteht bei vier Partnern formal eine vollständige Valenzschale gemäß der *Oktettregel*. Mit anderen Worten: Durch die Bildung von vier kovalenten Bindungen wird ein stabiles Elektronenoktett erreicht (☞ Kap. 3.4.5). Die zur Teilung ihrer Elektronen befähigten Partner sind z. B. die Atome von Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff, insbesondere aber kommen andere Kohlenstoffatome hierfür in Frage, was zu C–C-Bindungen führt.

Elektronenoktett

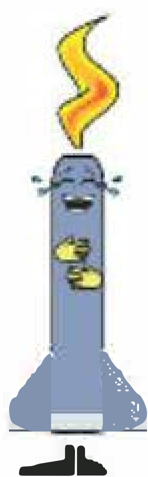
Die kovalenten Bindungen am sp^3-C-Atom sind gerichtet, d. h., sie weisen in die Ecken eines Tetraeders. Die Strukturen sind stabil, was für den Aufbau und die Stabilität komplexer organischer Moleküle von Bedeutung ist. Die ungerichtete Ionenbindung der Salze kann keine stabilen Strukturen garantieren, schon bei der Berührung mit Wasser löst sich das Ionengitter z. B. von Lithiumfluorid (LiF) auf. Im Bereich des Lebens werden bewegliche und anpassungsfähige Systeme benötigt, hierfür steht letztendlich die kovalente Bindung.

Kohlenstoff

Kohlenstoff erlaubt Vielfalt. Kohlenstoff ist als Element strukturbegabt (☞ Kap. 4.4). Hinzu kommt, dass die Bindungsenergien der kovalenten Bindungen am Kohlenstoffatom unabhängig von den Bindungspartnern sehr ähnlich sind. So kann der Kohlenstoff von H, C, N oder O „vereinnahmt" und auch wieder „freigelassen" werden. Alle Partner sind in etwa gleichwertig. Hieraus ergibt sich ein Zusammenspiel, das sich unter den Bedingungen, die auf der Erde herrschen, regulieren und ständig neu gestalten lässt.

Stofflicher Ausgangspunkt für die Entwicklung des Lebens auf der Erde waren nach heutigem Wissen u. a. die Kohlenstoffverbindungen Methan (CH_4), Kohlendioxid (CO_2) und Blausäure (HCN). Ein weiter Weg, wenn man sich klarmacht, dass der Mensch auf der Basis der heute existierenden Körpersubstanzen und der biochemischen Umwandlungsprozesse sein Ich-Bewusstsein und seine Denkkraft entfaltet. Vergleicht man das Leben mit einem geschriebenen Text, dann ist der Kohlenstoff die Tinte, die diesen Text zur Erscheinung bringt.

Silicium



Warum nicht Silicium? Das im Periodensystem unter dem Kohlenstoff stehende Element *Silicium* (Si) der 3. Periode weist ebenfalls vier Valenzelektronen auf und kommt sehr viel häufiger in der Erdrinde vor als Kohlenstoff (Massenanteile: Si ca. 26%, C ca. 0,1%), ist aber bei höheren Lebewesen eher ein Spurenelement. Die Antwort ergibt sich aus der Tatsache, dass Siliciumatome größer sind als Kohlenstoffatome und damit die Bindung von Siliciumatomen untereinander wesentlich schwächer ist als die C–C-Bindung. Außerdem sind die Bindungsenergien von Silicium mit anderen Elementen (H, O, N) so unterschiedlich, dass keine stabilen Strukturen zustande kommen. Zum Beispiel ist die Si–H-Bindung um etwa 100 kJ/mol schwächer als die C–H-Bindung, hingegen die Si–O-Bindung deutlich stärker als die C–O-Bindung, d. h., Silicium ist in der Natur einseitig auf die Si–O-Bindungen (Quarz, Silikate) orientiert. Mit anderen Worten: Diese Unterschiede verbindern, dass sich die Vielfalt und Dynamik entfalten können, die das Leben kennzeichnen. Silicium steht dem Kohlenstoff zwar am nächsten, hat aber einen anderen „Charakter" als dieser.



Was kann Silicium?
Das Leben auf der Erde hat 3 – 4 Mrd. Jahre benötigt, um auf Basis des Kohlenstoffs im Zusammenwirken mit anderen Elementen die Organe zu entwickeln, mit denen Informationen aufgenommen, verarbeitet, gespeichert und bei Bedarf wieder zur Verfügung gestellt werden können. Da ist die *DNA* zu nennen als Zentralspeicher im Bereich der Vererbung, das *Nerven-Sinnes-System* des Menschen mit dem Gehirn als Zentrale bzw. als Spiegel für die Verarbeitung aller Sinneswahrnehmungen und das Gedächtnis. Es hat nur etwa ein Jahrhundert gedauert, bis die Forscher erkannt haben, dass das Element Silicium Teile dieser Aufgaben außerhalb aller Lebenszusammenhänge übernehmen kann.

Silicium ist das Basismaterial für die Chiptechnologie. Es ist in kristalliner Form ein *Halbleiter*, d. h., seine Leitfähigkeit erhöht sich – im Gegensatz zu Metallen – mit steigender Temperatur und kann durch Anlegen einer Gleichspannung gesteuert werden. Durch weitere Optimierung der Eigenschaften (Dotierung von Silicium), integrierte Schaltungen und Miniaturisierung der Bausteine entstehen Geräte der Mikroelektronik, die uns bei der Informationsübermittlung, Datenverarbeitung und -speicherung oder als Prozessrechner heute überall begegnen. Die Experten erwarten, dass der Mensch durch diese Technologie entlastet werden kann (z. B. beim Autofahren) und dass alle personenbezogenen Daten zur Gesundheit, zum Bewegungs- und Kaufverhalten weltweit irgendwo gespeichert und abrufbar sein werden („gläserner Mensch"). Großrechner, die über „künstliche Intelligenz" verfügen, sind in Planung, sie können weitere Aufgaben im Alltag der

Menschen übernehmen, können einzelne Menschen oder Menschengruppen beraten, können ggf. aber auch überwachen, reglementieren oder gar Kriege auslösen. Der Mensch hat die im Silicium schlummernden Eigenschaften mobilisiert und muss lernen, damit umzugehen, bevor ihm die Regie aus der Hand genommen wird.

Aufgaben

1. Welches sind die vier Grundelemente biochemischer Verbindungen?
2. Welcher Chemiker hat in welchem Jahr Harnstoff erstmals im Labor synthetisiert?
3. Warum kann Kohlenstoff in organischen Verbindungen nicht durch Silicium ersetzt werden?
4. Welche Raumstruktur hat das Methan mit seinem sp^3-hybridisierten C-Atom?
5. Warum kann zwischen zwei sp^2-hybridisierten C-Atomen eine π-Bindung entstehen? Welche räumliche Anordnung herrscht in diesem System?
6. Markieren Sie die Polarisierung einer C–O- und einer C–N-Bindung! Wie kommt es dazu?
7. Was ist ein Radikal?
8. Zeichnen Sie drei funktionelle Gruppen und nennen Sie die zugehörige Substanzfamilie!
9. Nennen Sie die vier elementaren Reaktionstypen!
10. Nennen Sie ein Elektrophil und ein Nucleophil! Welche Verbindung besteht zum Lewis-Konzept (☛ Kap. 10.1)? Wie reagieren Elektrophil und Nucleophil miteinander?

11.2 Alkane

11.2.1 Summenformel und Struktur

Kohlenwasserstoffe

Man nennt Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufgebaut sind, Kohlenwasserstoffe. Sie werden aus Erdöl und Erdgas gewonnen, dienen als Energiequelle und haben als Rohstoff für die Synthese organischer Verbindungen große wirtschaftliche Bedeutung, z.B. als Lösungsmittel oder zur Herstellung von Kunststoffen, Detergenzien oder Arzneimitteln. An diesen einfachen Verbindungen werden im Folgenden wichtige Begriffe, Definitionen und Schreibweisen erläutert.

Alkane

Alkane. *Gesättigte oder aliphatische Kohlenwasserstoffe* werden als *Alkane* bezeichnet. Sie enthalten ausschließlich C–C- und C–H-Einfachbindungen (σ-Bindungen). Jedes Kohlenstoffatom ist mit vier anderen Atomen verbunden, die Molekülorbitale (sp^3-Orbitale) zeigen in die Ecken eines Tetraeders und bilden einen Winkel von 109,5° (Abb. 3/8).

Summenformel

Die drei einfachsten Alkane sind Methan (CH_4), Ethan (C_2H_6) und Propan (C_3H_8). Mit weiteren Alkanen bilden sie eine *homologe Reihe*, für die die allgemeine Summenformel C_nH_{2n+2} gilt (Tab. 11/4). Vom Methan ausgehend kommt jeweils eine CH_2-Gruppe (Methylengruppe) dazu. *n* entspricht der Gesamtzahl der C-Atome, die ein Kohlenwasserstoff enthält.

homologe Reihe

! Eine homologe Reihe liegt vor, wenn chemisch nahe verwandte Verbindungen sich durch ein gleich bleibendes Strukturelement in der Summenformel unterscheiden.

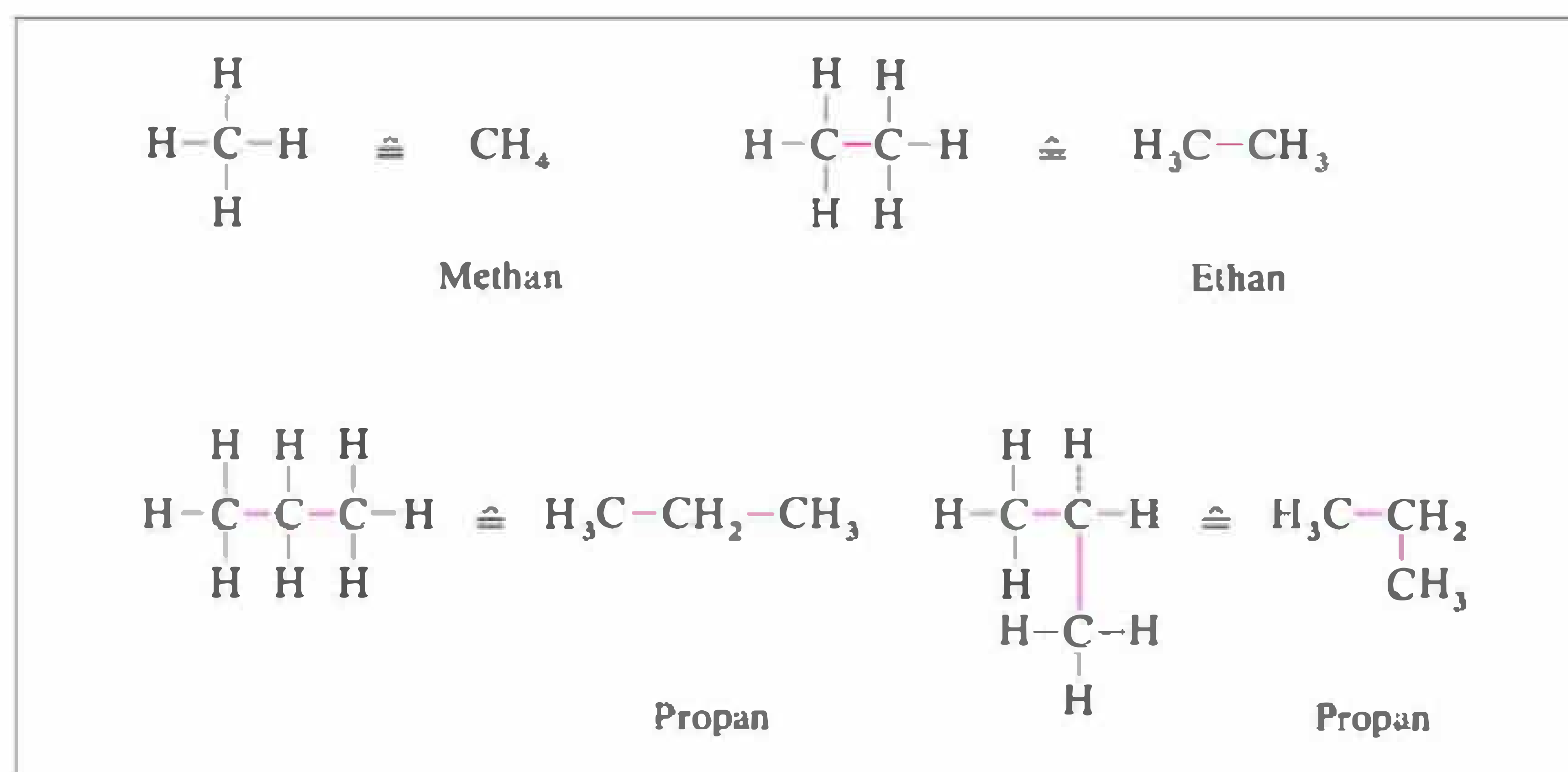
Tab. 11/4 Name, Summenformel und Siedepunkt der *n*-Alkane bis C_8 sowie Zahl der Isomeren.

Name	Summenformel	Zahl der Isomeren	Siedepunkt (°C) bei 1,013 bar
Methan	CH_4	–	–162
Ethan	C_2H_6	–	–89
Propan	C_3H_8	–	–42
n-Butan	C_4H_{10}	2	0
n-Pentan	C_5H_{12}	3	36
n-Hexan	C_6H_{14}	5	69
n-Heptan	C_7H_{16}	9	98
n-Octan	C_8H_{18}	18	126
Allgemein:	C_nH_{2n+2}		

Strukturformel

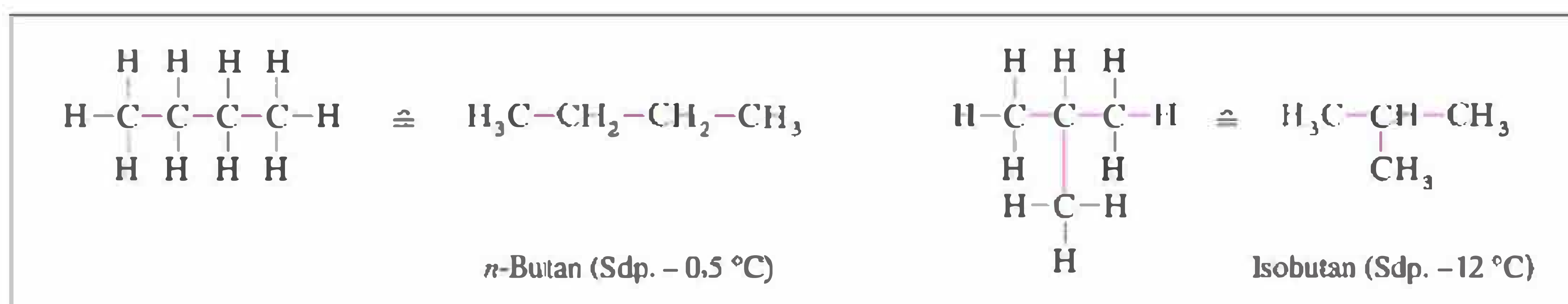
Strukturformel. Die bisher benutzte Summenformel reicht bei organischen Verbindungen nicht aus, um eine Substanz eindeutig zu beschreiben. Mehr Informationen liefert die *Strukturformel* (Valenzstrichformel). Hier steht für jedes bindende Elektronenpaar zwischen zwei Atomen ein Bindestrich (Valenzstrich). Häufig werden die C–H-Bindungen nicht mitgeschrieben, sondern nur die C–C-Bindungen durch einen Bindestrich markiert. Die Strukturformel wird dadurch vereinfacht.

Für Methan, Ethan und Propan ist die Summenformel eindeutig; es gibt nur eine Strukturformel, auf die die Summenformel passt. Ein Winkel in der Kette verändert die Struktur nicht. Wegen der tetraedrischen Symmetrie der sp^3-C-Atome beschreiben die nachfolgenden Formeln ein und dasselbe Molekül.



Konstitutionsformel

Beim Butan existieren zu der Summenformel C_4H_{10} zwei Strukturformeln, die man auch als Konstitutionsformeln bezeichnet: das geradkettige *n*-Butan und das verzweigte Isobutan (= 2-Methyl-propan). Durch die Verzweigung unterscheiden sich die Formeln in Art und Zahl der Strukturbausteine. Isobutan enthält z. B. keine CH_2-Gruppe, dafür jedoch drei CH_3- und eine CH-Gruppe.



n-Butan (Sdp. – 0,5 °C) Isobutan (Sdp. –12 °C)

Konstitutions-Isomere

> **!** Man bezeichnet Verbindungen, die die *gleiche* Summenformel, aber unterschiedliche Strukturformeln besitzen, als **Konstitutionsisomere.**

Konstitutionsisomere unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften, wie z.B. dem Siedepunkt. Mit zunehmender C-Atom-Zahl der Alkane wächst die Zahl der Konstitutionsisomeren sehr rasch (Tab. 11/4).

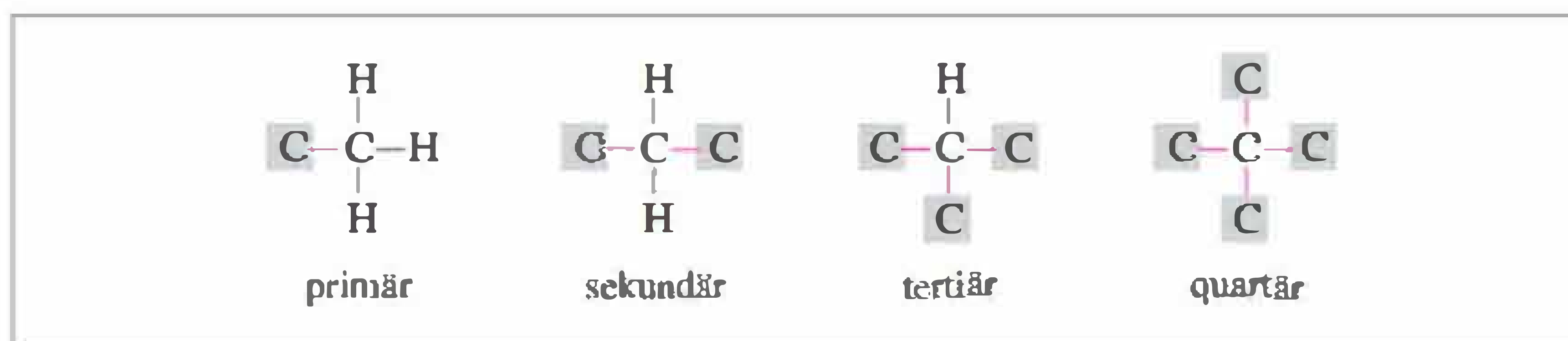
Beim Vergleich von zwei vorgegebenen Strukturformeln können leicht Zweifel auftreten, ob es sich um Konstitutionsisomere handelt. Man sucht daher in der Formel zuerst die längste Kette von C-Atomen und vergleicht Zahl, Art und Stellung einzelner Bausteine (z.B. CH_3-, CH_2-, CH-Gruppen).

11.2.2 Nomenklatur

Organische Verbindungen können heute systematisch benannt werden. Nach den Regeln der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) geht man von den unverzweigten Alkanen aus (Tab. 11/4). Bei verzweigten Alkanen gibt der Kohlenwasserstoff, der die *längste unverzweigte* Kette bildet, der Verbindung den Stammnamen. Dieser wird durch die Benennung der *Substituenten*, also der Reste, die statt eines H-Atoms an der Kette stehen, ergänzt. Kohlenwasserstoffreste heißen allgemein *Alkylsubstituenten*, ihr Name leitet sich vom zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff ab, indem die Endung „-an" durch „-yl" ersetzt wird. Aus Methan (CH_4) wird *Methyl* ($-CH_3$), aus Ethan (C_2H_6) entsprechend *Ethyl* ($-C_2H_5$) usw.

Methyl	Ethyl	*n*-Propyl	Isopropyl	*tert*-Butyl
$-CH_3$	$-CH_2-CH_3$	$-CH_2-CH_2-CH_3$	$-CH(CH_3)_2$	$-C(CH_3)_3$

Ein Kohlenstoffatom wird je nach Anzahl der C-Atome, mit denen es direkt verbunden ist, als **primär**, **sekundär**, **tertiär** oder **quartär** bezeichnet.



Nomenklatur

Bei der Benennung eines Kohlenwasserstoffs folgt man den Regeln für die Nomenklatur organischer Verbindungen. Zur Vereinfachung werden in dem folgenden Beispiel nur die Gerüst-C-Atome ohne die anhängenden H-Atome gezeichnet.

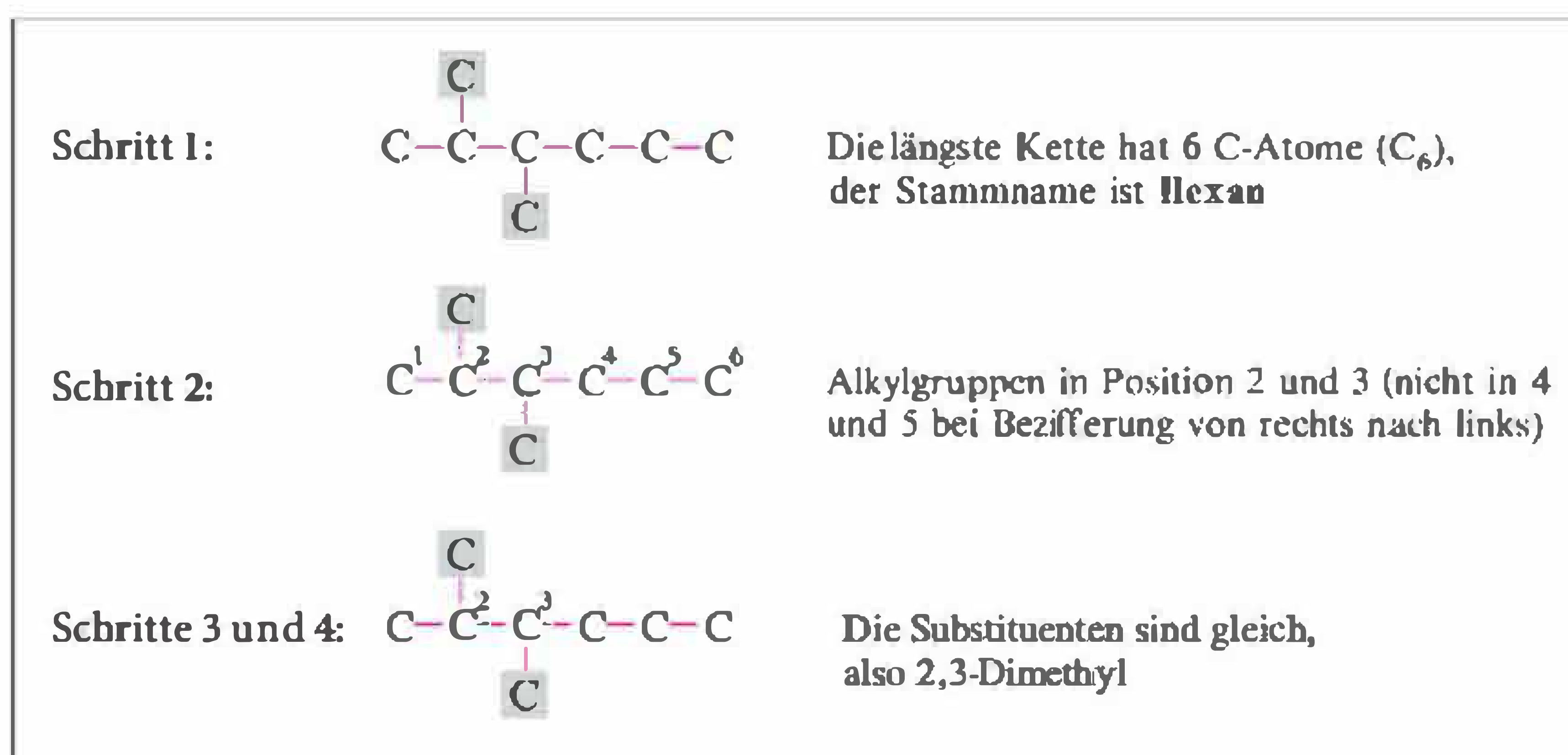
Schritt 1: Suchen Sie die längste durchgehende Kette von Kohlenstoffatomen heraus und geben Sie der Verbindung den Stammnamen nach der Zahl der C-Atome dieser Kette.

Schritt 2: Nummerieren Sie die Kette so, dass die alkylsubstituierten C-Atome die niedrigsten Zahlen erhalten.

Schritt 3: Die Position des Substituenten wird durch die Zahl des betreffenden C-Atoms der Hauptkette bezeichnet.

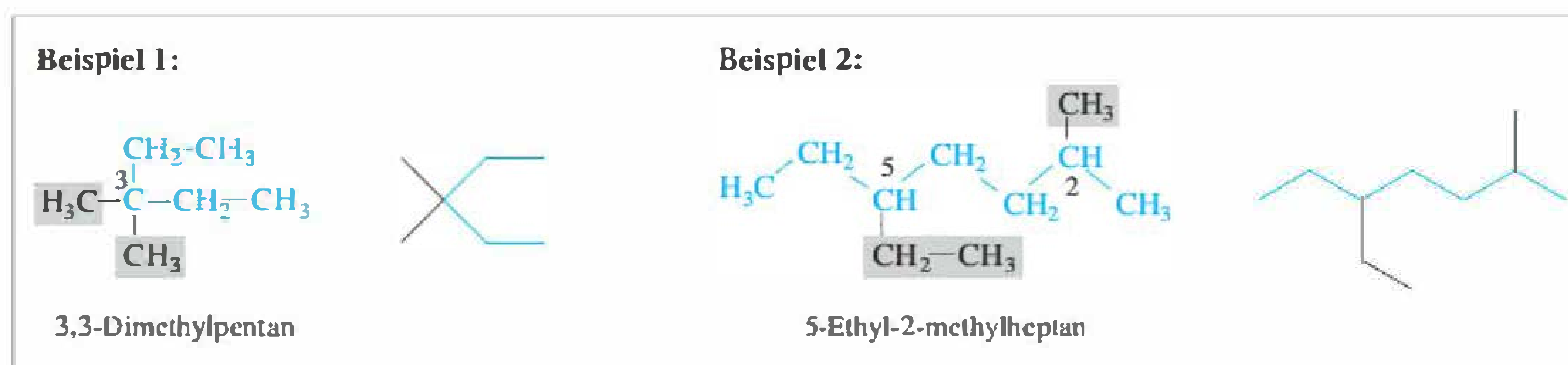
Schritt 4: Kommt die gleiche Alkylgruppe mehrfach als Seitenkette vor, wird durch die Vorsilbe di-, tri-, tetra- usw. angezeigt, wie oft die Alkylgruppe im Molekül vorhanden ist.

Schritt 5: Unterschiedliche Alkylsubstituenten werden in alphabetischer Reihenfolge genannt.



Die als Beispiel gewählte Verbindung hat den systematischen Namen **2,3-Dimethylhexan** und ist eines der 18 möglichen Konstitutionsisomeren des Octans (Summenformel C_8H_{18}).

Weitere Nomenklaturbeispiele sollen helfen, die Regeln anzuwenden und verschiedene Schreibweisen kennen zu lernen. Häufig wird bei der Darstellung einer Kohlenwasserstoff-kette auf die explizite Darstellung der C- und H-Atome verzichtet. Bei dieser Skelettschreibweise muss man wissen, dass Linienenden und Winkelecken jeweils ein C-Atom symbolisieren, das die bis zur Vierbindigkeit notwendige Zahl H-Atome trägt.



11.2.3 Molekülmodelle

Die Strukturformeln, die wir benutzen, lassen sich relativ rasch zu Papier bringen (Abb. 11/1a). Sie haben aber den Nachteil, dass sie nicht die *dreidimensionale* (raumerfüllende) Struktur der Moleküle wiedergeben. Eine erste Alternative ist die Keilstrich-Formel (Abb. 11/1b), die versucht, die räumliche Anordnung auf dem Papier darzustellen. Dabei stellen ausgefüllte Keile Bindungen dar, die aus der Papierebene nach vorne ragen, gestrichelte Linien weisen hinter die Papierebene. Zum Lesen und Zeichnen braucht man ein gutes räumliches Vorstellungsvermögen. Gerade für Anfänger und im Fall komplexer Moleküle ist es vorteilhaft, auf Molekülmodelle zurückzugreifen. Dazu gibt es Bausätze, die sich im Konzept der Modellbildung sowie in Größe, Material und Preis unterscheiden. Die Modelle haben je nach Fragestellung Vor- und Nachteile:

1. Kugelstab-Modelle (Abb. 11/1c) machen die räumliche Lage der Atome, die Anordnung der Bindungen und die Bindungswinkel deutlich.
2. Kalotten-Modelle (Abb. 11/1d) deuten die räumliche Lage der Atome an, die Raumerfüllung der einzelnen Gruppen sowie die Ausdehnung der Molekülorbitale.

Molekülmodelle schulen das räumliche „Lesen“ von Strukturformeln. Häufig kommt es bei organischen Molekülen darauf an, die dreidimensionale Struktur im Blick zu haben, um Wechselwirkungen mit der Umgebung zu verstehen und ggf. auch voraussagen zu können.

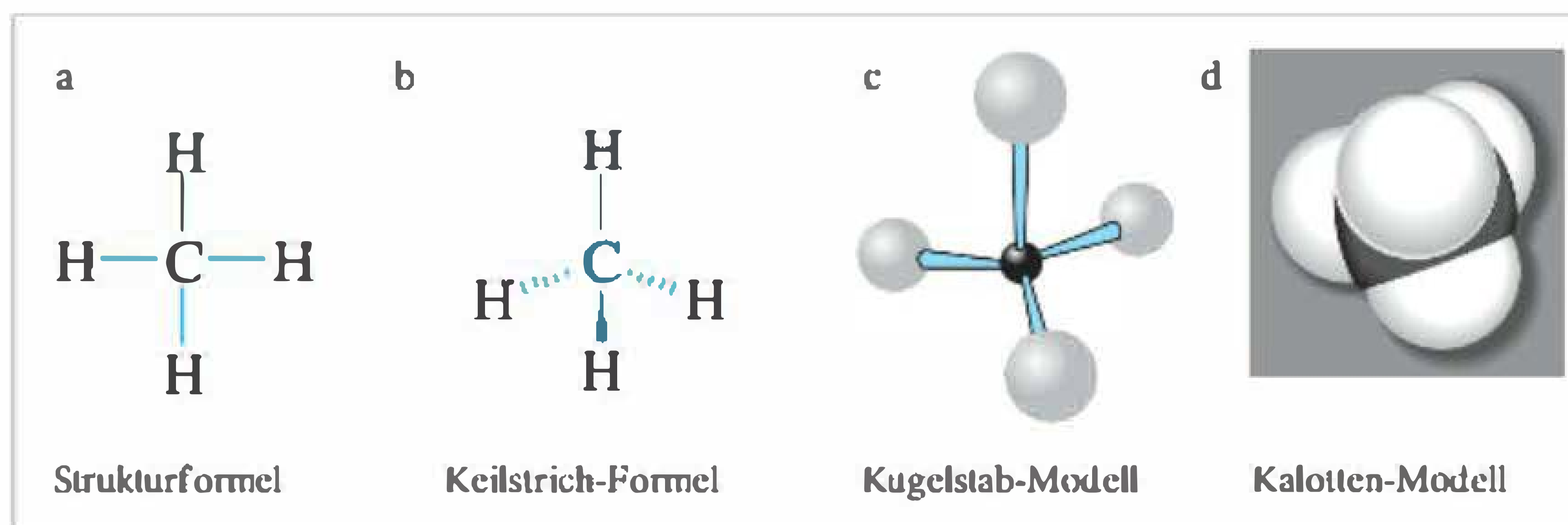


Abb.11/1 Verschiedene Formeln und Modelle für das Methan.

11.2.4 Konformationsisomere

Betrachten wir erneut das *Ethan* (C_2H_6). Es leitet sich vom Methan formal dadurch ab, dass ein H-Atom durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Die C–C-Bindung (σ-Bindung) ist jedoch rotationssymmetrisch, wir können in Gedanken eine Methylgruppe festhalten und die andere drehen. Die Rotation erfordert sehr wenig Energie und erfolgt bei Raumtemperatur sehr rasch. Es existieren verschiedene *rotationsisomere* Anordnungen für das Ethan-Molekül. Jedes einzelne *Rotationsisomer*, auch Konformer genannt, spiegelt eine bestimmte räumliche Anordnung der H-Atome an den beiden C-Atomen wider. Mit Hilfe von Molekülmodellen wird dies sichtbar. Will man Konformationsisomere auf dem Papier darstellen, bedient man sich verschiedener Schreibweisen (Abb. 11/2).

Konformere

1. Die Sägebock-Schreibweise ist eine vereinfachte perspektivische Darstellung des Kugelstab-Modells. Man schaut schräg auf die C–C-Bindungsachse, das C-Atom links liegt weiter vorn. Beim Betrachten braucht man eine gewisse Raumvorstellung.
2. Bei der Newman-Projektion blickt man von vorn auf ein C-Atom des Moleküls in Richtung der C–C-Achse. Die C–H-Bindungen des vorderen C-Atoms sind bis zur Mitte

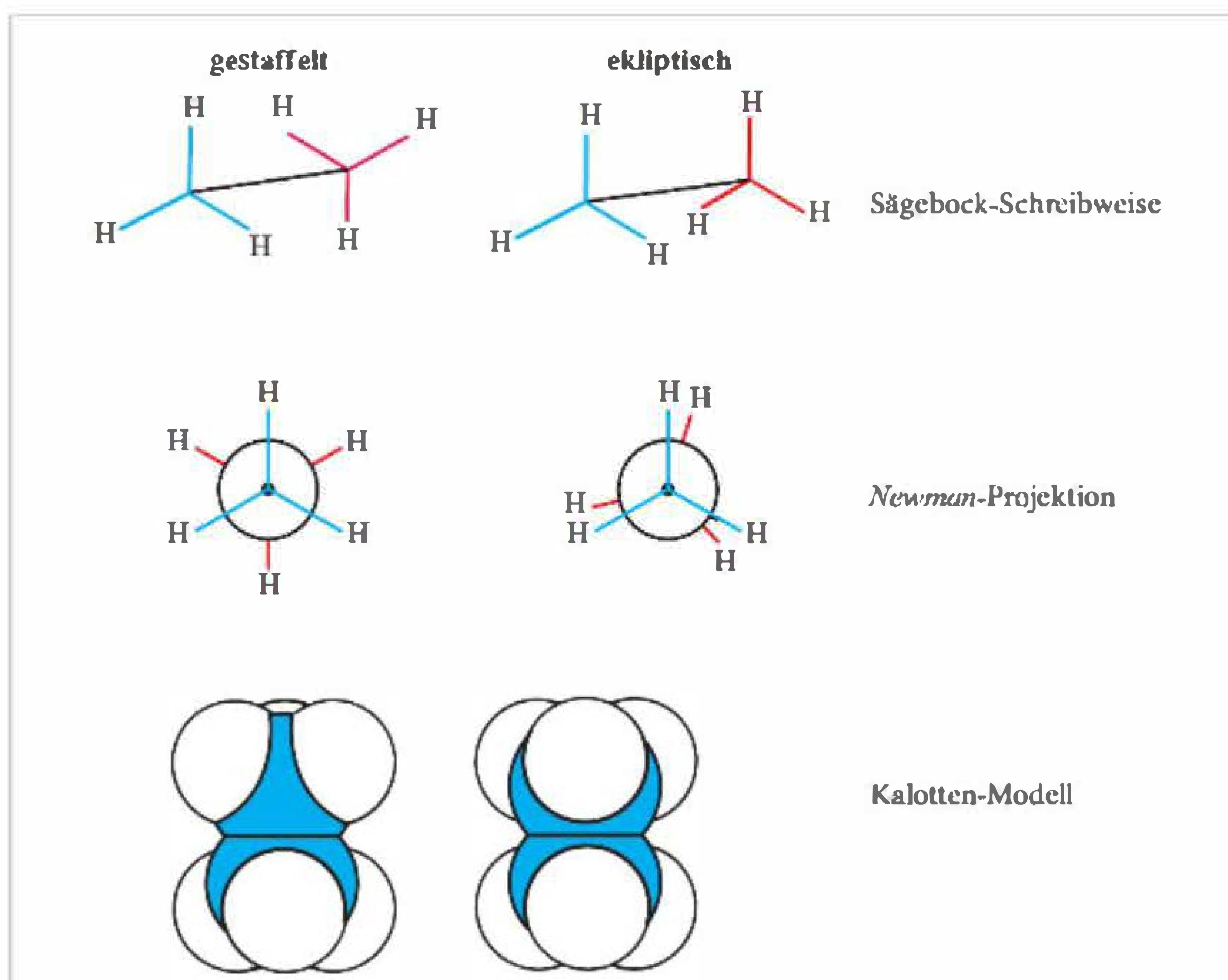


Abb.11/2 Konformere des Ethans in verschiedenen Schreibweisen und als Kalotten-Modelle.

eines Kreises gezeichnet, die C–H-Bindungen des hinteren, verdeckten C-Atoms nur bis zum Rand des Kreises.

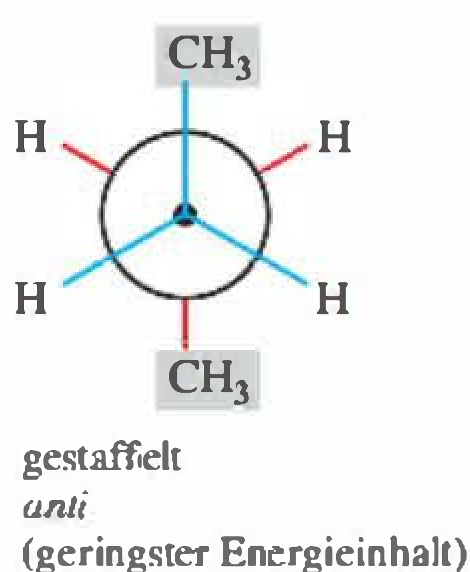
Im *Kalotten-Modell* ganz unten in Abbildung 11/2 kann man noch einmal deutlich erkennen, was die zwei Schreibweisen abzubilden versuchen, um die Konformation des Moleküls angemessen zu beschreiben.

Energiebarriere

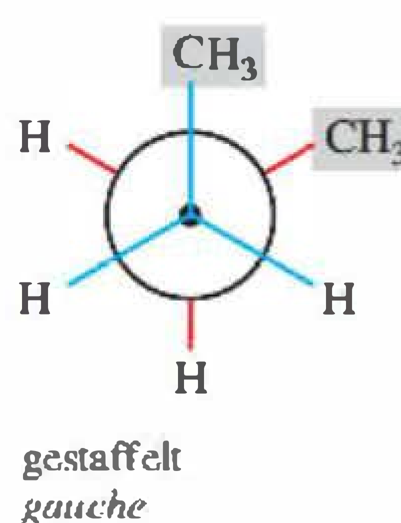
Wegen der freien Drehbarkeit um die C–C-Bindungsachse sind streng genommen alle Einstellungen der H-Atome zueinander möglich. Man weiß heute jedoch, dass es Einstellungen gibt, die energiereicher bzw. energieärmer sind. Es gibt bei der Rotation kleine Energiebarrieren zwischen den Konformeren. Die gestaffelte Konformation ist um 12 kJ/mol energieärmer und damit stabiler als die ekliptische, was auf Wechselwirkungen der C–H-σ-Orbitale zurückzuführen ist. Wegen der kleinen Energiedifferenz kann die Rotation um die C–C-Bindung bei Raumtemperatur mehrere tausend Mal pro Sekunde erfolgen, im zeitlichen Mittel überwiegt die gestaffelte Konformation (Anteil > 99%). Eine weitere Konsequenz der schnellen Rotation ist, dass sich die Konformeren nicht voneinander trennen lassen, es liegen immer Gleichgewichte vor.

Bei größeren Molekülen, wie z.B. dem *n-Butan* ($H_3C–CH_2–CH_2–CH_3$) können weitere Konformere auftreten. In der Newman-Projektion blicken wir auf die beiden mittleren C-Atome und erkennen zwei gestaffelte und eine ekliptische Konformation. Die Größe der Substituenten (hier CH_3 und H) spielt bei der Stabilisierung einzelner Konformere zusätzlich eine Rolle. Die gestaffelte *anti*-Konformation ist am energieärmsten und überwiegt damit im Gleichgewicht.

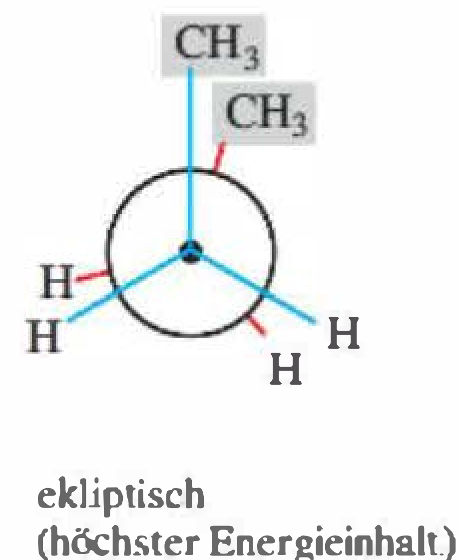
Beispiel *n*-Butan:



gestaffelt
anti
(geringster Energieinhalt)



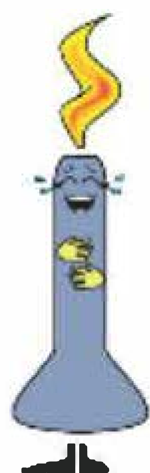
gestaffelt
gauche



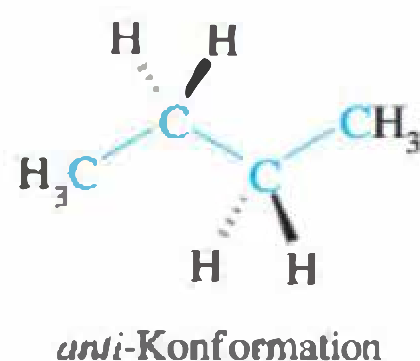
ekliptisch
(höchster Energieinhalt)

Zickzack-Kette

Von der Seite betrachtet, sieht die C-Atom-Kette des *n*-Butans in der *anti*-Konformation gewinkelt aus. Da sich diese Konformation aus energetischen Gründen in einer längeren Kohlenwasserstoffkette für jede C–C-Bindung bevorzugt einstellt, bildet sich die sog. Zickzack-Kette aus. Dies hat zur Folge, dass längere Kohlenwasserstoffreste sich nicht aufknäulen, sondern eine gestreckte räumliche Anordnung aufweisen, z.B. bei den Lipiden in der Bilayer-Membran (☞ Kap. 17.2).

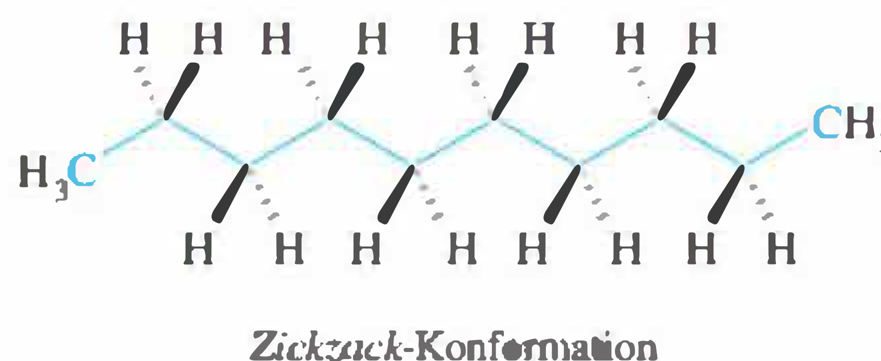


***n*-Butan:**



anti-Konformation

***n*-Decan:**



Zickzack-Konformation



11.2.5 Physikalische Eigenschaften

lipophil/hydrophob

Löslichkeit. In Kohlenwasserstoffen sind nur *unpolare* Atombindungen wirksam, dies beeinflusst die *Löslichkeit* der Stoffe. Allgemein gilt, dass sich organische Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln umso besser lösen, je mehr sich Eigenschaften und Struktur von Substanz und Lösungsmittel (= Solvens) gleichen (☞ Kap. 5.1). Bringt man Flüssigkeiten zusammen, gilt dasselbe Prinzip, man spricht dann jedoch davon, dass die Flüssigkeiten miteinander mischbar *(homogenes System)* oder nicht mischbar sind *(heterogenes System)*. Kohlenwasserstoffe lösen sich in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Diethylether, Benzol oder Cyclohexan, nicht aber in Wasser. Man bezeichnet Kohlenwasserstoffe deshalb auch als **lipophil oder hydrophob**. Umgekehrt werden Verbindungen, die sich gut in Wasser lösen, hydrophil oder lipophob genannt (☞ Kap. 5.1).

Van-der-Waals-Kräfte

Siedepunkt. Die Wechselwirkungen zwischen unpolaren Kohlenwasserstoffmolekülen sind schwach und von kurzer Reichweite. Man bezeichnet sie als Van-der-Waals-Kräfte. Sie wirken nur dort, wo Moleküle einander berühren, also an ihrer Oberfläche. Innerhalb einer homologen Reihe sind die zwischenmolekularen Kräfte deshalb umso größer, je größer ein Molekül und damit seine Oberfläche ist. Erwartungsgemäß steigt der *Siedepunkt* mit der Anzahl der Kohlenstoffatome, da beim Sieden die zwischenmolekularen Kräfte in einer Flüssigkeit überwunden werden müssen (☞ Kap. 4.5). Die vier kleinsten *n*-Alkane sind bei Raumtemperatur Gase (Tab. 11/4), bis C_{20} sind sie flüssig, oberhalb C_{20} sind sie fest.



Bedeutung der Alkane

Hauptquellen für die Alkane sind Erdgas ($C_1 - C_4$) und Erdöl. Aus Letzterem werden die Kohlenwasserstoffe nach ihren Siedepunkten durch stufenweise (fraktionierte) Destillation in den Raffinerien abgetrennt. Petrolether ($C_5 - C_7$), Benzin ($C_7 - C_{12}$), Dieselöl ($C_{15} - C_{18}$) und Paraffin ($C_{20} - C_{30}$) sind Mischungen aus Alkanen.

Kohlenwasserstoffe sind *leichter* als Wasser (Dichte < 1 g/cm^3), schwimmen also z. B. bei Tankerunfällen auf der Wasseroberfläche. In die Umwelt gelangt, sind sie für die Natur eine extreme Belastung und werden nur langsam von Mikroorganismen abgebaut.

Das Methan selbst ist nicht nur Hauptbestandteil von Erdgas und Biogas, es entsteht auch beim Wachstum anaerober Bakterien z. B. in Reisfeldern und Sümpfen (Sumpfgas) sowie im Verdauungstrakt von Wiederkäuern. Jede Kuh gibt täglich bis zu 300 L Methan in die Atmosphäre ab. Durch Reisanbau und Rinderhaltung steigt der Methangehalt der Atmosphäre und trägt erheblich zum Treibhauseffekt auf der Erde bei.

Methanhydrat

Ein anderes Phänomen ist hinsichtlich der Energievorräte der Erde und des Weltklimas von großer Bedeutung. Methan wird unter Druck und bei tiefen Temperaturen (< 5 °C) in ein Gitter von Wassermolekülen eingelagert. Es entsteht ein farbloser Festkörper, das sog. Methanhydrat. Dieses zerfällt unter Normalbedingungen in Methan und Wasser. Das beim Schmelzen gebildete Methan lässt sich an der Oberfläche eines Methanhydrat-Blocks entzünden („brennendes Eis"). 1 m^3 festes Methanhydrat setzt unter Normalbedingungen erstaunliche Mengen (168 m^3) Methangas frei, das von Methan bildenden Archaebakterien stammt. Man findet Methanhydrate in dicken Schichten z. B. in Permafrostregionen der Erde und auf dem Meeresgrund (ab 500 m Tiefe). Ob und wie sich diese riesigen Methan-Lagerstätten nutzen lassen, bleibt zu klären. Durch Erwärmung der Erde freigesetzt, würde sich der Treibhauseffekt der Erdatmosphäre dramatisch verstärken.



Paraffine

Ein Gemisch langkettiger, gesättigter Kohlenwasserstoffe wird in Form von **Paraffinöl** *(Paraffinum subliquidum)* als Darmgleitmittel *(Lubrikans)* eingesetzt. Paraffine sind unverdaulich, können aber in geringer Menge resorbiert werden und Paraffingranulome verursachen. Außerdem vermindern sie die Aufnahme fettlöslicher Vitamine aus dem Darm. Äußerlich kommen Paraffine als Bestandteil von Salben und Cremes zur Anwendung. Sie tragen zum Hautschutz bei und erleichtern die Aufnahme von Wirkstoffen durch die Haut. Vaseline z. B., eine hautverträgliche Salbengrundlage, besteht aus einem Paraffingemisch.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s.a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
Kohlenwasserstoffe – Alkane – Summenformel – homologe Reihe – Strukturformel – Konstitutionsformel – Konstitutionsisomere – Nomenklatur – Konformation – Konformere – lipophil/hydrophob – Van-der-Waals-Kräfte – Keilstrichformel – Paraffin.

Aufgaben

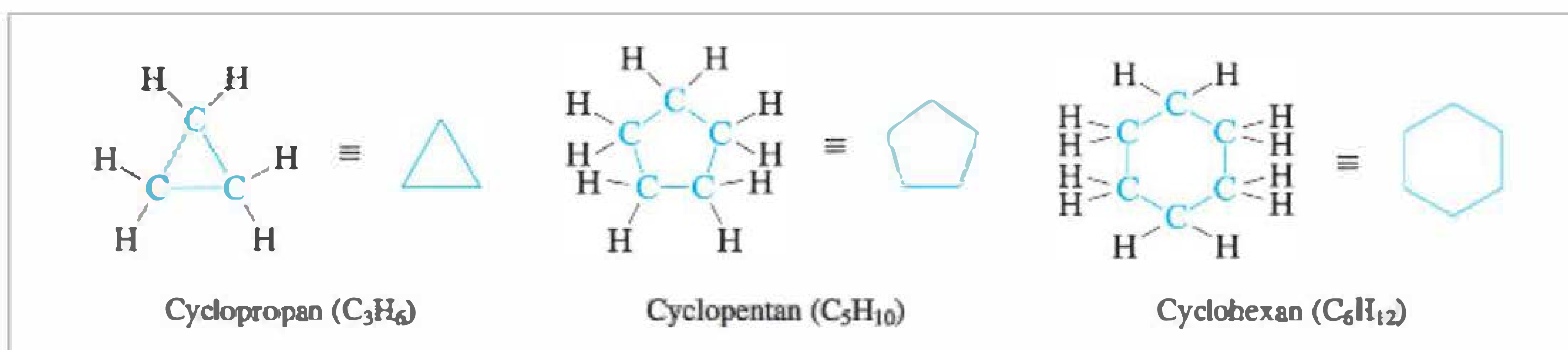
1. Geben Sie die Strukturformeln der drei Konstitutionsisomere des *Pentans* (C_5H_{12}) an und benennen Sie diese nach den IUPAC-Nomenklatur-Regeln!
2. Welche Struktur hat der Kohlenwasserstoff 2,2,4-Trimethylpentan *(Isooctan)*, der als Standard für die *„Klopffestigkeit"* des Benzins dient (reines Isooctan hat die *Oktanzahl* 100)? Markieren Sie, welche C-Atome der Verbindung primär, sekundär, tertiär bzw. quartär sind!
3. Geben Sie drei weitere Konstitutionsisomere des *Octans* an und benennen Sie diese nach den IUPAC-Nomenklatur-Regeln!
4. Siedet *Isooctan* höher oder tiefer als *n*-Octan? Begründen Sie Ihre Antwort!
5. Bitte schätzen Sie, wie viele Konstitutionsisomere es von Eicosan ($C_{20}H_{42}$) gibt?
6. Warum bilden *n*-Alkane (ab C_4) Ketten in der *Zickzack-Konformation*?
7. Wie hängt der Siedepunkt einer Verbindung vom äußeren Luftdruck ab?
8. *n-Hexan* und *Wasser* sind bei Raumtemperatur Flüssigkeiten. Mischt man beide, bilden sich zwei Phasen. Warum?
9. Wie unterscheiden sich Benzin und Dieselöl?
10. Was ist *Methanhydrat*?

11.3 Cycloalkane

11.3.1 Struktur

Cycloalkane

Cycloalkane leiten sich formal von den *n*-Alkanen ab, indem an den Kettenenden je ein H-Atom entfernt wird und die beiden Enden über eine neue C–C-Bindung einen Ring schließen. Man benennt cyclische Kohlenwasserstoffe nach der Zahl der C-Atome im Ring und setzt vor den Namen des Alkans die Vorsilbe „cyclo". Auch Cycloalkane bilden eine homologe Reihe, deren *allgemeine Summenformel* C_nH_{2n} lautet. In der vereinfachten Skelett-Schreibweise entspricht jede Ecke im Ring einer CH_2-Gruppe.



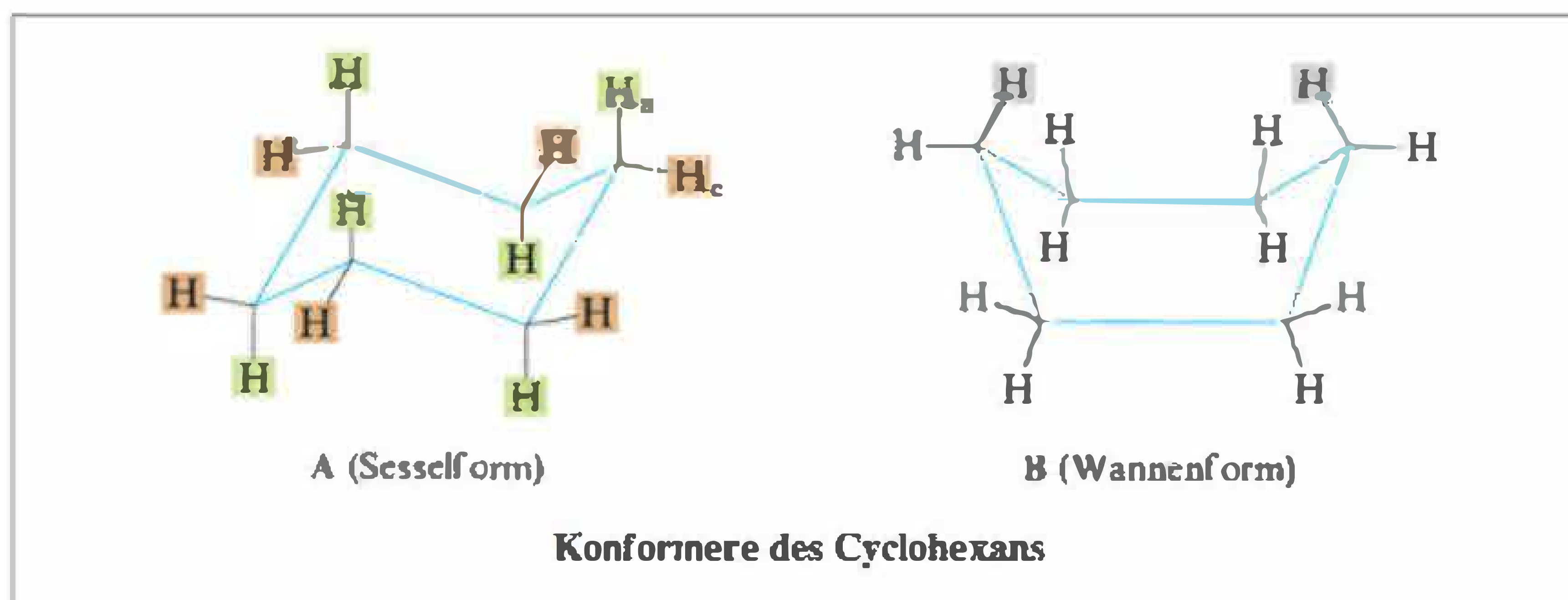
Cyclopropan (C_3H_6) Cyclopentan (C_5H_{10}) Cyclohexan (C_6H_{12})

Im Cyclopropan weichen die Bindungswinkel der σ-Bindungen stark vom Tetraederwinkel ab. Der Ring ist stark gespannt, weil die normale sp^3-Hybridisierung der C-Atome gestört ist. Mit zunehmender Ringgröße nähern sich die Bindungswinkel dem normalen Tetraederwinkel von 109,5° an. Beim Cyclohexan, dem wichtigsten Cycloalkan, ist dies verwirklicht. Der Sechsring ist spannungsfrei, allerdings ist das Molekül nicht eben gebaut, wie es die Skelett-Schreibweise suggeriert. Sobald Sie im Unterricht ein Molekülmodell gesehen haben, wird dies deutlich.

11.3.2 Konformationen des Cyclohexans

Konformation
Sesselform, Wannenform

Der Sechsring des Cyclohexans kann durch Drehung um die C–C-Einfachbindungen im Ring unterschiedliche Raumstrukturen *(Konformationen)* einnehmen, ohne dass sich die Größe der Bindungswinkel verändert. Die energetisch günstigste Konformation ist die *Sesselform* (A), weniger günstig ist die *Wannenform* (B). Zwischen diesen Konformeren gibt es zahlreiche Übergänge.

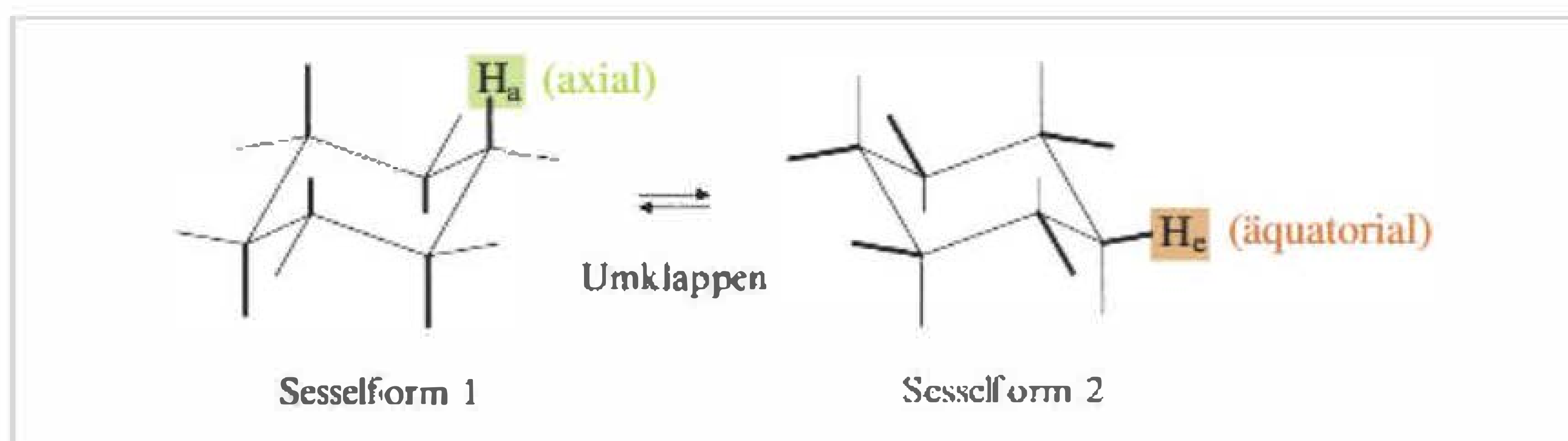


Konformere des Cyclohexans

axial/äquatorial

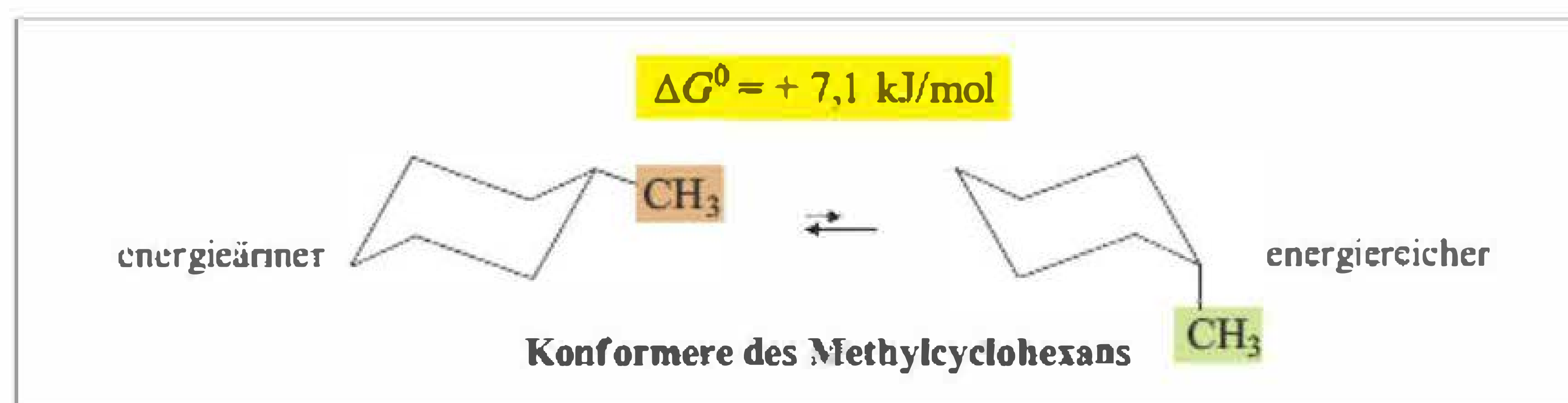
In der Sesselform trägt jedes C-Atom ein senkrecht nach oben bzw. unten zeigendes H-Atom. Man bezeichnet diese H-Atome als axial *(a)* und die an jedem C-Atom seitlich am Ring stehenden als äquatorial *(e)*. Am Molekülmodell wird deutlich, warum die Sesselform energetisch günstiger ist als die Wannenform: In der Sesselform haben C- und H-Atome den größtmöglichen Abstand, während sich in der Wannenform einige H-Atome so nahe kommen, dass Abstoßungskräfte wirksam werden. Der Energieunterschied beträgt etwa 25 kJ/mol.

Eine Besonderheit des Cyclohexanringes liegt darin, dass die Energiebarriere bei der Drehung um die C–C-Einfachbindungen so klein ist, dass bei Raumtemperatur eine Sesselform in eine andere Sesselform *„umklappen"* kann. Drehen Sie z.B. bei einem Molekülmodell zunächst ein Ende des Ringes herunter, so erhalten Sie eine Wanne, anschließend die andere Ecke hoch, so entsteht wieder ein Sessel. Der Cyclohexanring ist also in sich beweglich. Nach dem Umklappen von einer Sesselform in die andere sind aus allen axialen H-Atomen äquatoriale und umgekehrt aus allen äquatorialen H-Atomen axiale geworden.



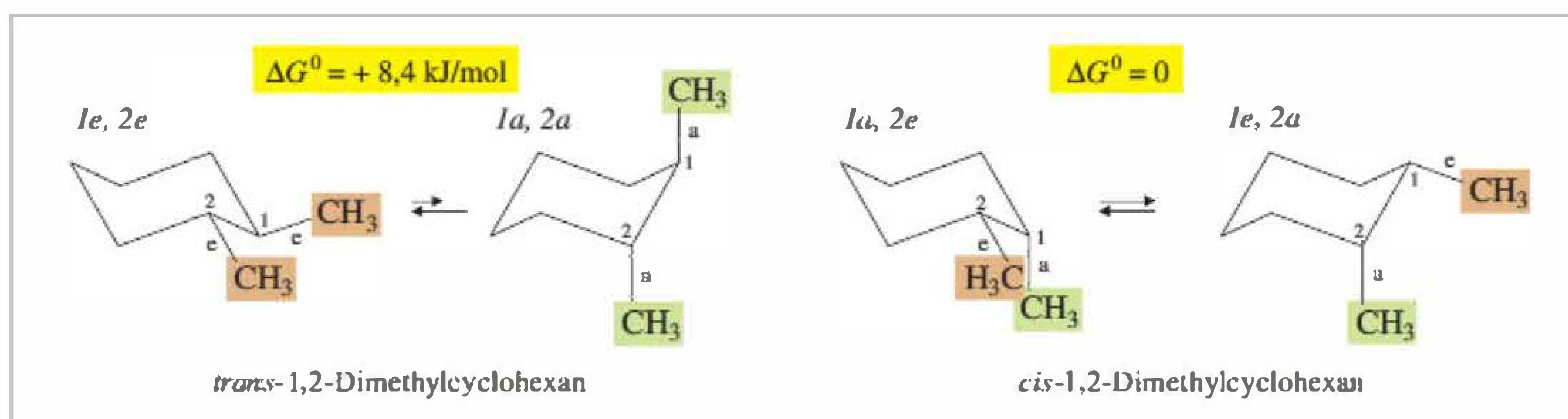
11.3.3 Cyclohexanderivate

Trägt ein C-Atom des Cyclohexans einen Substituenten, z.B. eine Methylgruppe, so überwiegt im Gleichgewicht das Konformer mit äquatorialer Methylgruppe. Nur so lassen sich zwischen den axialen H-Atomen und dem axialen Methylrest abstoßende Wechselwirkungen minimieren.

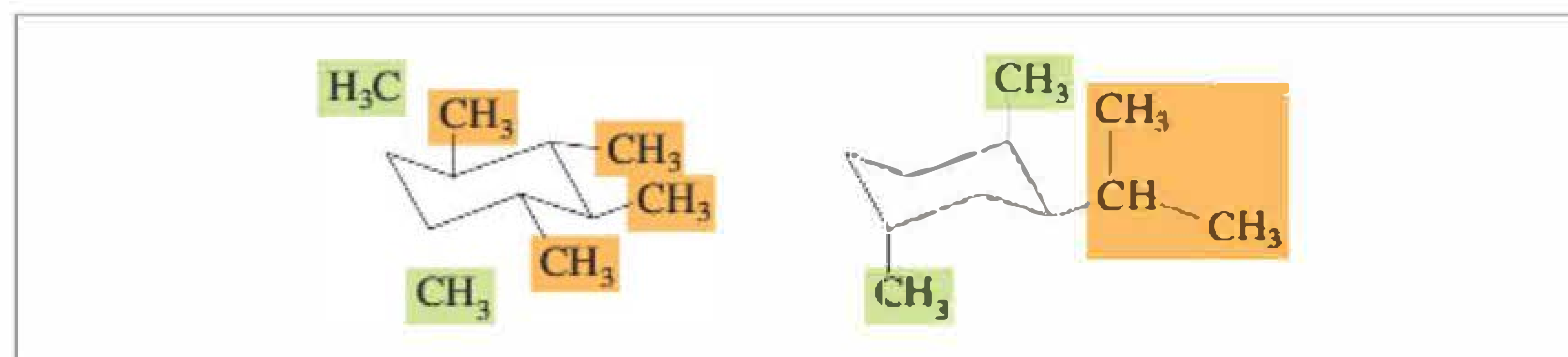


Vom 1,2-Dimethylcyclohexan existieren zwei Isomere, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihrer Raumstruktur unterscheiden, nicht jedoch in ihrer Summen- und Konstitutionsformel. Letztere sind bei beiden gleich. Im *trans*-Isomer stehen die Methylgruppen beide äquatorial (*1e*, *2e*) oder im anderen Konformer axial (*1a*, *2a*), wobei das linke Konformer energetisch begünstigt ist. Beim *cis*-Isomer stehen die Methylgruppen in beiden Konformeren auf derselben Molekülseite abwechselnd äquatorial bzw. axial (*1a*, *2e* bzw. *1e*, *2a*), die Konformeren sind energetisch gleichwertig. Uns begegnet hier eine neue Art der Isomerie, die *cis/trans*-Isomerie der Cycloalkane (☞ Kap. 18.3, Stereochemie).

cis/trans-Isomerie (Cycloalkane)



Von den *cis/trans*-Stereoisomeren existieren wiederum zahlreiche Konformere. Im Gleichgewicht überwiegt auch hier die Sesselform. Beim *trans*-1,2-Dimethylcyclohexan ist diejenige Sesselform bevorzugt (am energieärmsten), bei der beide Methylgruppen äquatorial stehen. Für die Umwandlung vom *1e/2e*-Konformer in das *1a/2a*-Konformer resultiert ein ΔG^0-Wert (☞ Kap. 6.5). Beim *cis*-Isomer sind beide Sesselformen energetisch gleichwertig ($\Delta G^0 = 0$). Bei einem mehrfach substituierten Cyclohexanring ist dasjenige Konformer am energieärmsten, das die maximale Anzahl äquatorialer Substituenten aufweist (linke Formel). Sind die Substituenten verschieden, steht der größte in der Regel äquatorial (rechte Formel).



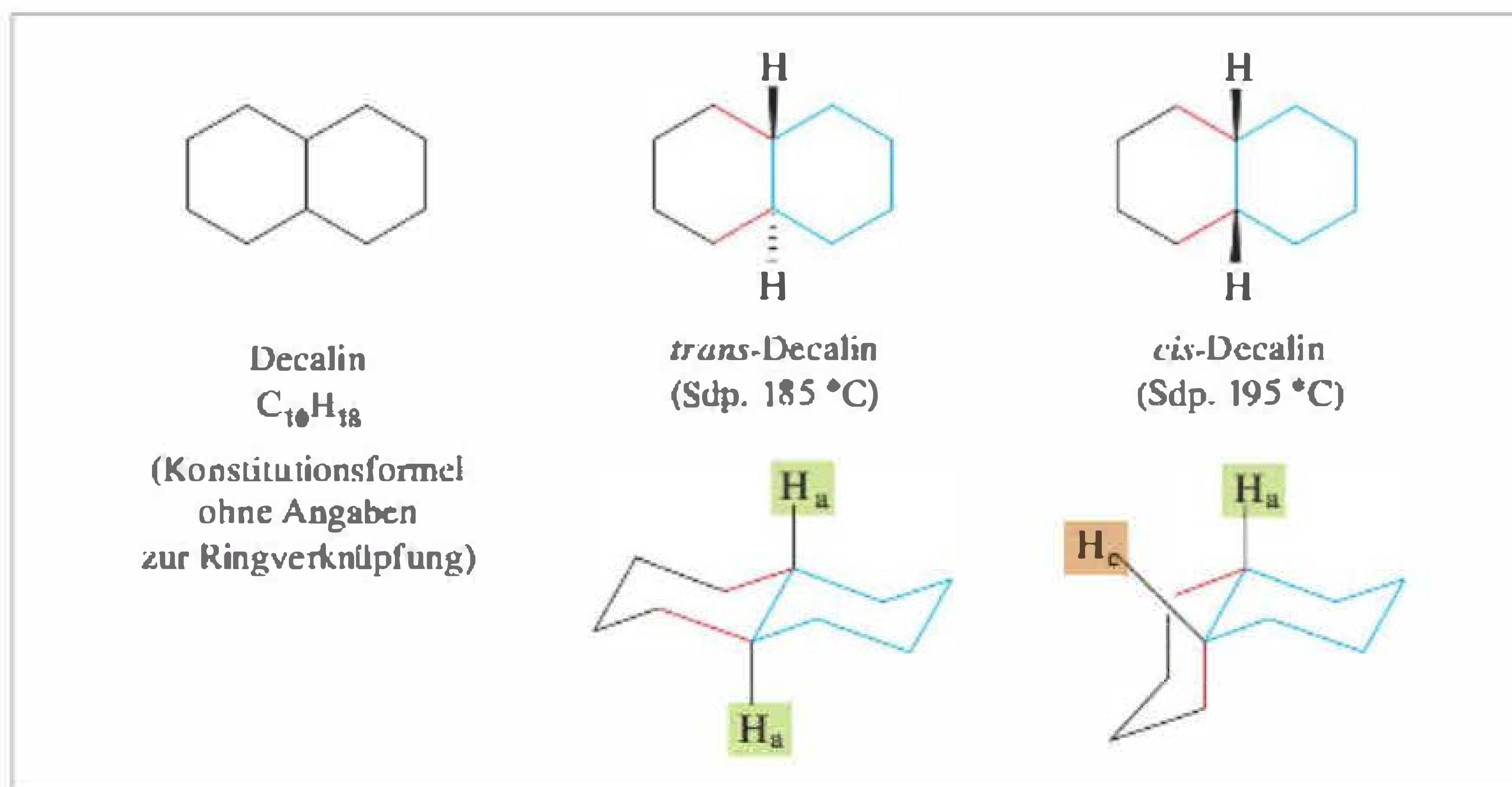
Decalin

Decalin. Dieser Kohlenwasserstoff kommt im Erdöl vor. Die beiden sechsgliedrigen Ringe der Konstitutionsformel bevorzugen wie das Cyclohexan die Sessel-Konformation. Aufgrund der *cis/trans*-Isomerie bei Cyclohexanderivaten gibt es jedoch zwei Möglichkeiten, die beiden Ringe zu verknüpfen.

Die entstehenden Moleküle unterscheiden sich in ihrer Raumstruktur und in ihren physikalischen Eigenschaften. Es sind *Stereoisomere* (☞ Kap. 18.3).

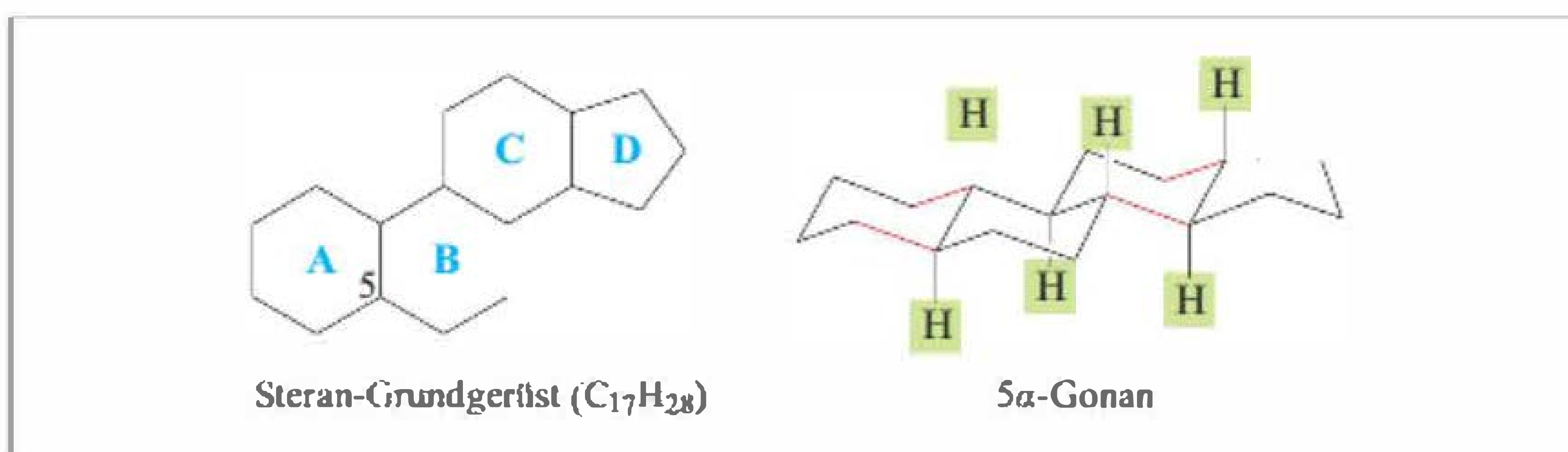
trans: Beide C–C-Bindungen (rot hervorgehoben) vom rechten Sechsring ausgehend stehen äquatorial (*e/e*-Anordnung); entsprechend sind die H-Atome an der Verknüpfungsstelle axial, also auch *trans*-orientiert.

cis: Eine C–C-Bindung an der Ringverknüpfung steht axial, die andere äquatorial (*a/e*-Anordnung); entsprechend sind die H-Atome an der Verknüpfungsstelle auch *cis*-ständig. Das Molekül bildet einen Winkel.



Steran

Steran. In der Natur gibt es eine Verbindungsklasse, die sog. *Steroide*, bei denen mehrere Cycloalkanringe in charakteristischer Weise miteinander verknüpft sind. Alle Kohlenwasserstoffe, die dieses typische tetracyclische Grundgerüst enthalten, bezeichnet man als Sterane. Wie beim *Decalin* muss darauf geachtet werden, ob die Ringe *cis*- oder *trans*-verknüpft sind. Da es drei Verknüpfungsstellen gibt (Ring A mit B, Ring B mit C und Ring C mit D), sind mehrere Stereoisomere denkbar. Bei einem von diesen, dem 5α-Gonan, sind alle Ringe *trans*-verknüpft, das H-Atom an C-5 steht axial nach unten, deshalb die Bezeichnung alpha. Mehr dazu in ☞ Kap. 13.1.4.



Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
Cycloalkane – Konstitution – Konformation – Sesselform/Wannenform (Cyclohexan) – axial/äquatorial – *cis/trans*-Isomerie (Cycloalkane) – Steran.

11.4 Reaktionen der Alkane

11.4.1 Homolytischer/heterolytischer Bindungsbruch

Alkane verhalten sich gegenüber den meisten chemischen Reagenzien sehr *reaktionsträge*. Eine Ausnahme ist, dass niedere Alkane, die im Erdgas oder Benzin enthalten sind, sich an der Luft leicht entzünden lassen und dass Alkan/Luft-Gemische explodieren können.

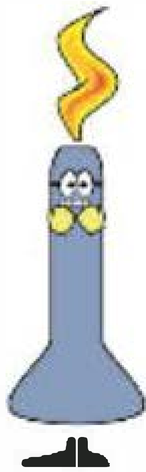
Die wichtigsten Reaktionen der Alkane werden leichter verständlich, wenn man sich klarmacht, dass die unpolaren C–C- bzw. C–H-Bindungen vorwiegend *homolytisch* bre-

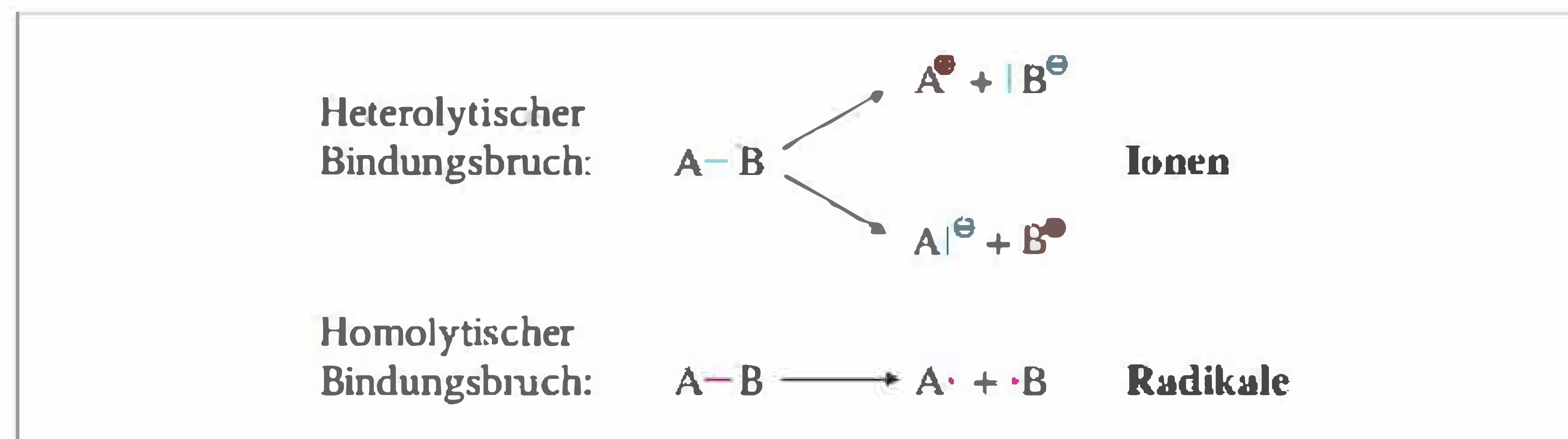
chen. Ein homolytischer Bindungsbruch bedeutet, dass bei jedem Partner ein Elektron aus dem ehemals bindenden Elektronenpaar verbleibt. Die Teilchen, die dabei auftreten, haben ein ungepaartes Valenzelektron, das man durch einen Punkt am zugehörigen Atom markiert. Solche Teilchen bezeichnet man als Radikale, die häufig sehr reaktiv sind. In diesem Sinn sind das Wasserstoffatom und das Chloratom Radikale. Das Sauerstoff-Molekül der Luft reagiert als Biradikal.

Radikal



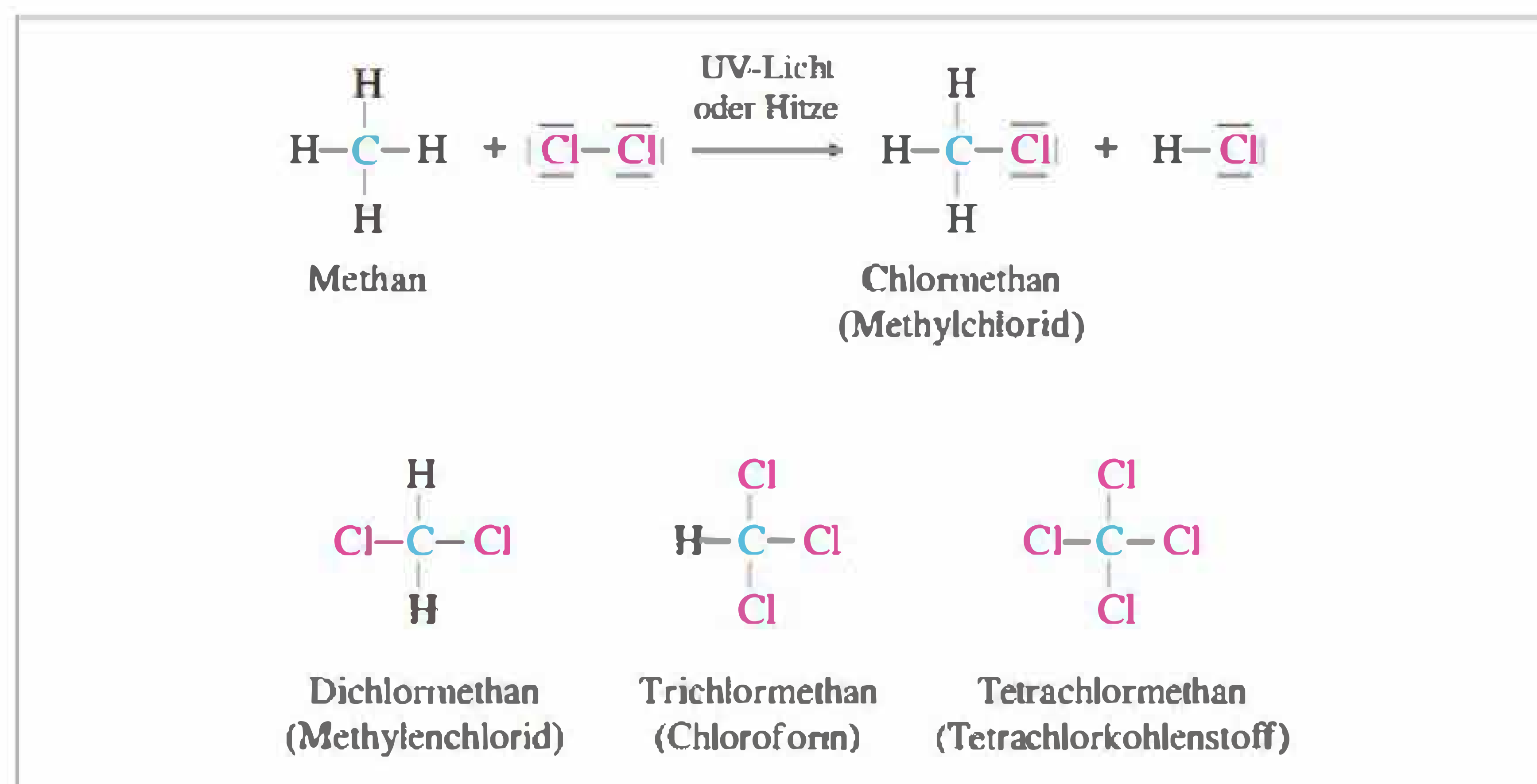
Im Gegensatz zum homolytischen steht der heterolytische Bindungsbruch. Hier verbleibt das bindende Elektronenpaar bei einem der Bindungspartner, als Folge treten *Ionen* auf. Wir werden diesen Reaktionstyp später genau kennenlernen.





11.4.2 Radikalische Substitution

Methan reagiert mit Chlor. Alkane und Chlor (Cl_2) sind nebeneinander beständig. Beim Bestrahlen mit UV-Licht oder beim Erhitzen findet eine explosionsartige Umsetzung statt. Als Produkte werden einfach und mehrfach chlorierte Kohlenwasserstoffe gefunden. So entsteht z.B. aus *Methan* zunächst *Chlormethan* und daraus über zwei weitere Zwischenstufen schließlich *Tetrachlormethan*.



Substitution

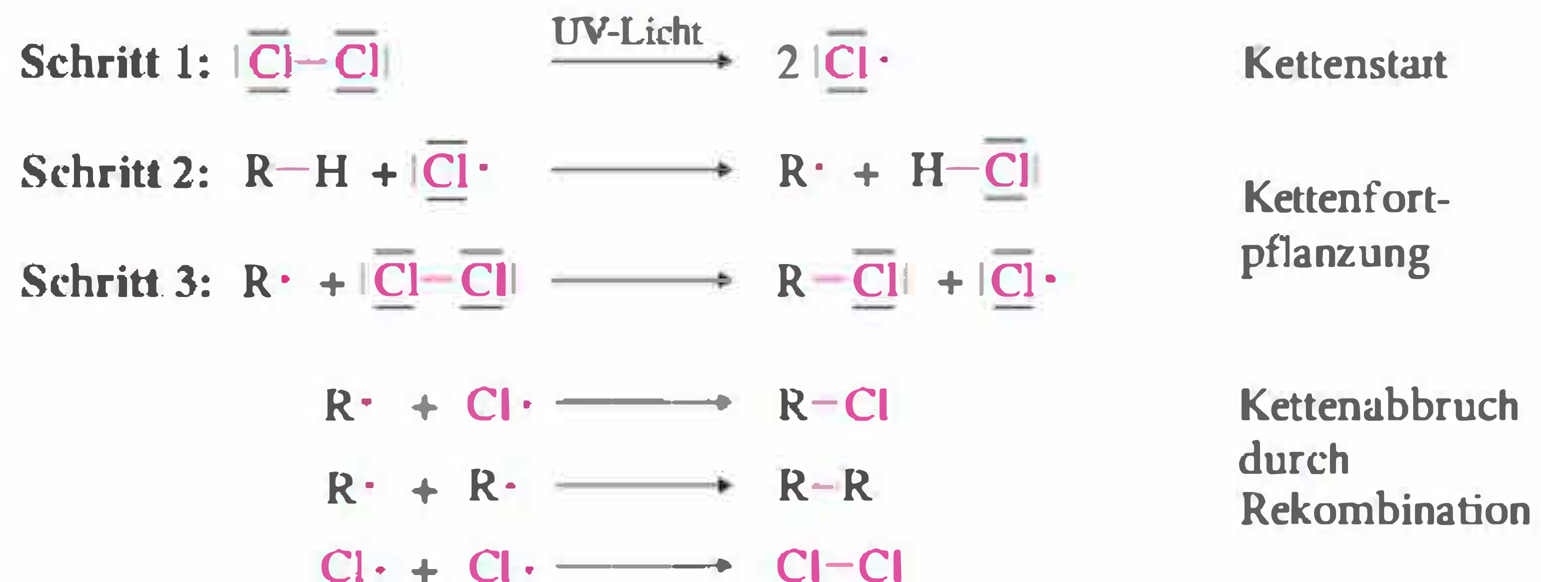
Allgemein ausgedrückt wird ein H-Atom im Kohlenwasserstoff durch ein Chloratom *ersetzt*, es entsteht ein *Chloralkan*. Die Chlorierung ist vom Typ her eine radikalische Substitution (lat. *substituere* = ersetzen), deren Ablauf (Reaktionsmechanismus) wir genauer ansehen wollen.

Ablauf der Chlorierung. Im UV-Licht *dissoziieren* einige Chlor-Moleküle durch homolytischen Bindungsbruch in Chloratome (Schritt 1), die als Radikale sehr reaktiv sind.

Man bezeichnet dies als *Kettenstart*. Ein Chlorradikal greift das Kohlenwasserstoffmolekül an, entreißt ihm ein H-Atom und bildet stabilen Chlorwasserstoff (HCl) sowie ein Alkylradikal (Schritt 2). Das Alkylradikal kann nun mit einem weiteren Chlor-Molekül (Cl_2) reagieren, d.h. ein Chloratom binden und das zweite Chloratom als Radikal freisetzen (Schritt 3).

Ein einmal gebildetes Chloratom kann die Bildung vieler Chloralkan-Moleküle bewirken. Durch die Schritte 2 und 3 wird Cl· stets wieder regeneriert. Man sagt, dass diese Schritte der *Kettenfortpflanzung* dienen. Ein *Kettenabbruch* tritt ein, wenn zwei Radikale miteinander reagieren. Hierfür gibt es in unserem Beispiel drei Möglichkeiten. Die Vereinigung von zwei Radikalen unter Ausbildung einer Atombindung wird als Rekombination bezeichnet.

Rekombination



radikalische Halogenierung

Die radikalische Halogenierung von Alkanen läuft für die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Iod unterschiedlich ab. Wir können dies besser verstehen, wenn wir ein *Energiediagramm* für den Schritt 2 aufzeichnen (Abb.11/3). Die Ordinate erfasst Gibbs-Energie *G*. Die Abszisse wird als *Reaktionskoordinate* bezeichnet und meint das Fortschreiten einer Reaktion im zeitlichen Nacheinander. Für Schritt 2 der Alkan-Chlorierung gibt die Reaktionskoordinate an, wie weit die H–Cl-Bindung ausgebildet ist.

Übergangszustand

Aktivierungsenergie. Ausgangsverbindungen (Edukte) und Produkte unterscheiden sich in ihrem Energiegehalt (☞ Kap. 6.4). Im Fall der Chlorierung (Abb. 11/3A) ist Schritt 2 exergon ($\Delta G^0 < 0$), im Fall der Bromierung (Abb. 11/3B) endergon ($\Delta G^0 > 0$). Bei beiden Reaktionen wird ein energiereicher Übergangszustand (ÜZ) durchlaufen, bei dem die

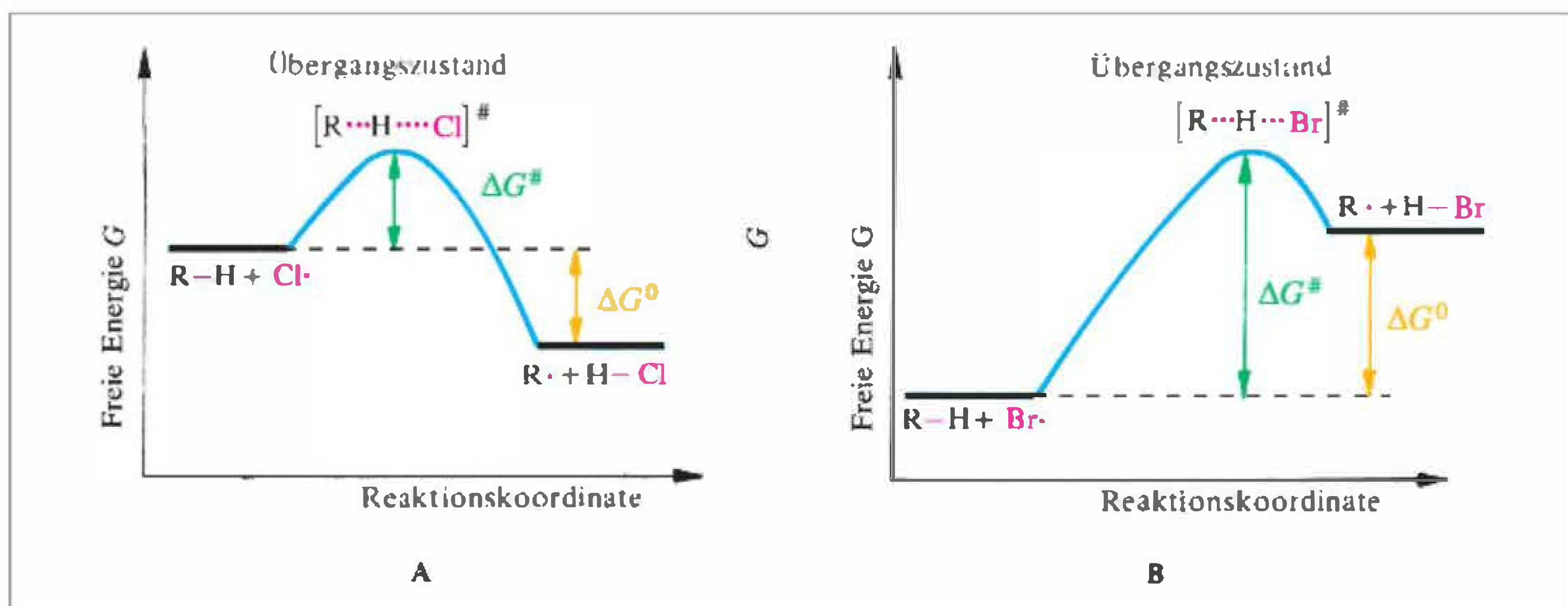
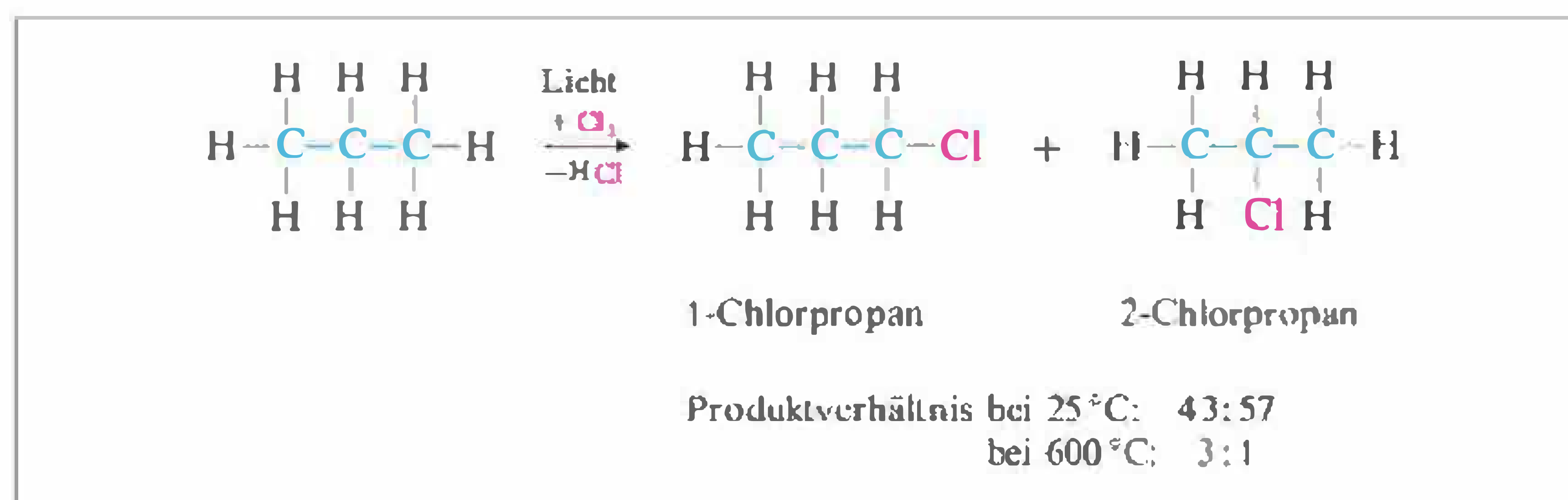


Abb. 11/3 Energiediagramm für die Freisetzung eines Alkylradikals unter der Einwirkung eines Chloratoms (A) bzw. eines Bromatoms (B).

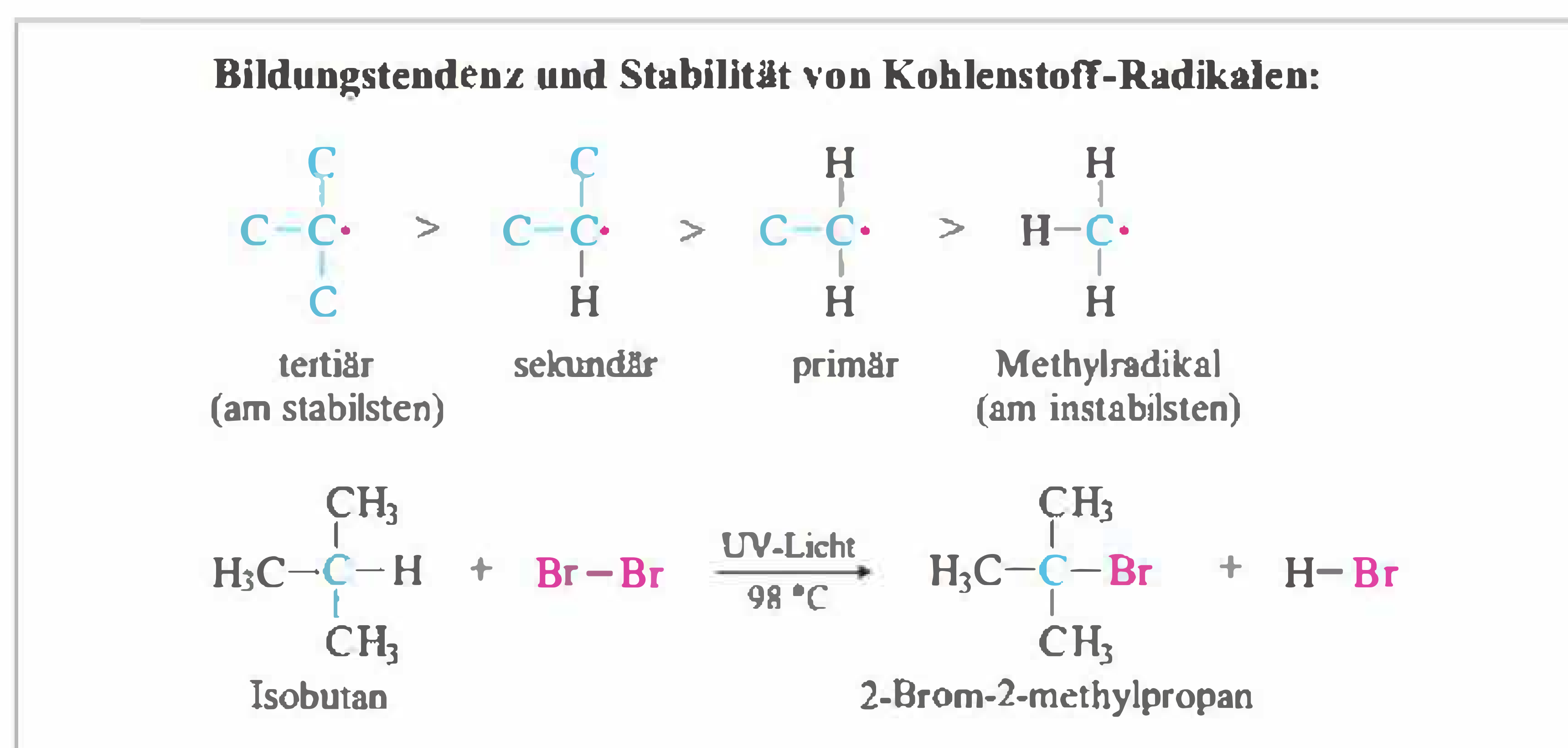
R–H-Bindung teilweise gelöst und die H–Cl- bzw. H–Br-Bindung schon teilweise ausgebildet ist. Die Energie, die zum Erreichen des Übergangszustands benötigt wird, bezeichnet man als Gibbs-Aktivierungsenergie $\Delta G^{\neq}$ (Abb. 11/3).

Aktivierungsenergie

Selektivität. Im Fall der radikalischen Chlorierung von Alkanen ist die Aktivierungsenergie $\Delta G^{\neq}$ für die Bildung verschiedener Radikale sehr ähnlich. Bei der Reaktion von Propan zu Chlorpropan entscheidet zunächst der *statistische* Effekt über das Produktverhältnis bei der Erstchlorierung. Im Propan z.B. gibt es sechs H-Atome an primären C-Atomen und zwei an einem sekundären. Folglich bildet sich etwa dreimal mehr 1-Chlorpropan als 2-Chlorpropan. Dieses Produktverhältnis wird bei 600 °C erreicht. Bei Raumtemperatur entsteht mehr 2-Chlorpropan, weil die Reaktivität der H-Atome am sekundären C-Atom etwas größer ist als an den primären C-Atomen, die Radikalbildung dort also leichter erfolgt. Die *Selektivität* der Produktbildung ist jedoch nicht sehr hoch.



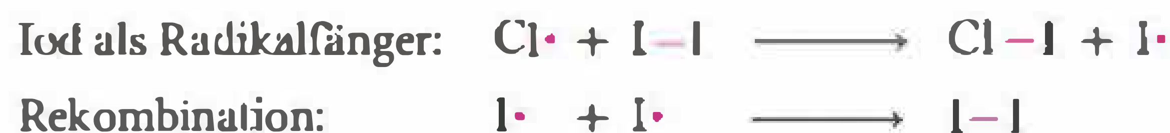
Anders liegt der Fall bei der radikalischen Bromierung von Alkanen. Hier ist Schritt 2 meist stark endergon ($\Delta G^0 > 0$), da die gebildete H–Br-Bindung schwächer als die gelöste C–H-Bindung (Abb. 11/3B) ist und die freie Aktivierungsenergie $\Delta G^{\neq}$ wesentlich zunimmt. Daher treten Unterschiede bei der Bildung verschiedener Alkylradikale, die bei Schritt 2 entstehen, deutlich hervor. Wenn es H-Atome an verschiedenen C-Atomen gibt, bilden sich bevorzugt die stabileren tertiären Radikale, es folgen sekundäre, primäre bzw. Methylradikale. Ein Bromatom substituiert damit *selektiv* zuerst H-Atome an tertiären Kohlenstoffatomen, aus Isobutan entsteht 2-Brom-2-methylpropan (*tert*-Butylbromid).



> **!** Das Bromatom (Br·) ist bei der Reaktion mit Alkanen weniger reaktiv, aber selektiver als das Chloratom (Cl·).

Eine Radikalbildung durch ein Iodatom entsprechend Schritt 2 der Kettenreaktion ist energetisch so ungünstig, dass es eine radikalische Iodierung nicht gibt. Iod kann deshalb als Radikalfänger auftreten, in unserem Beispiel wird ein Chloratom eingefangen. Einmal entstandene Iodatome können nur rekombinieren.

Radikalfänger



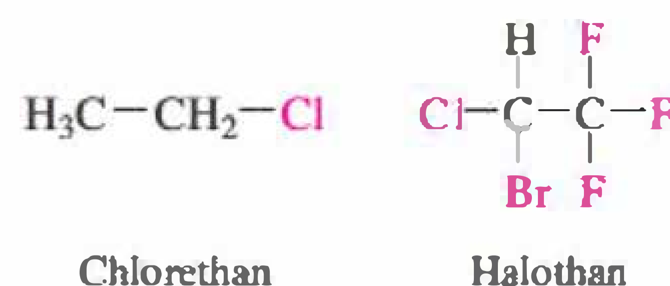
Iod als Radikalfänger: $Cl\cdot + I{-}I \longrightarrow Cl{-}I + I\cdot$

Rekombination: $I\cdot + I\cdot \longrightarrow I{-}I$



Chlorethan und Halothan

Halogenierte Kohlenwasserstoffe kommen in der Natur nicht vor. Synthetisch hergestellte Verbindungen werden jedoch vielfältig genutzt. Chlorethan (Sdp. 12 °C) dient als Vereisungsmittel, z. B. bei Sportverletzungen oder kleinen chirurgischen Eingriffen, und Halothan (2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan, Sdp. 50 °C) wirkt bei 0,5 Vol.-% in der Atemluft stark narkotisch und war bis vor kurzem als Inhalationsnarkotikum häufig im Einsatz. Bis zu 20% des eingeatmeten Halothans werden resorbiert und in der Leber metabolisiert. Dabei entstehen z. T. sehr reaktive Abbauprodukte, die unter ungünstigen Umständen zu einem akuten Leberversagen führen können. Wegen dieser Problematik wird Halothan nur noch selten angewendet.



Chlorethan Halothan

11.4.3 Oxidation der Alkane

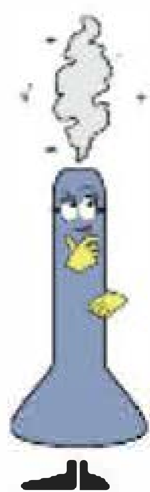
Verbrennung

Eine wichtige Reaktion der Alkane ist ihre Verbrennung mit einem Überschuss an Sauerstoff zu Kohlendioxid (CO_2) und Wasser. Auch diese Reaktion läuft radikalisch ab. Es werden erhebliche Mengen Energie als Wärme frei (Verbrennungswärme), die man direkt verwendet (Heizung) oder in andere Energieformen umwandelt. Wärmeträger ist letztlich der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff, der bei der Reaktion mit Sauerstoff besonders viel Energie freisetzen kann. Die Reaktionsenthalpie ΔH^0 ist stark negativ.

Die Verbrennung von *Methan* als Hauptbestandteil des Erdgases lässt sich wie folgt formulieren:



$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O \qquad \Delta H^0 = -891\ \text{kJ/mol}$$



Der Kohlenstoff wechselt dabei seine Oxidationsstufe von −4 (vollständig reduziert) nach +4 (vollständig oxidiert).

Die Verbrennung von *n-Hexan* lautet:

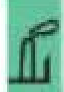


$$2\,C_6H_{14} + 19\,O_2 \longrightarrow 12\,CO_2 + 14\,H_2O \qquad \Delta H^0 = -4166\ \text{kJ/mol}$$

Daraus ergibt sich für die Verbrennung der Alkane eine allgemeine Formel:



$$2\,C_nH_{2n+2} + (3n+1)\,O_2 \longrightarrow 2n\,CO_2 + (2n+2)\,H_2O + \text{Wärme}$$

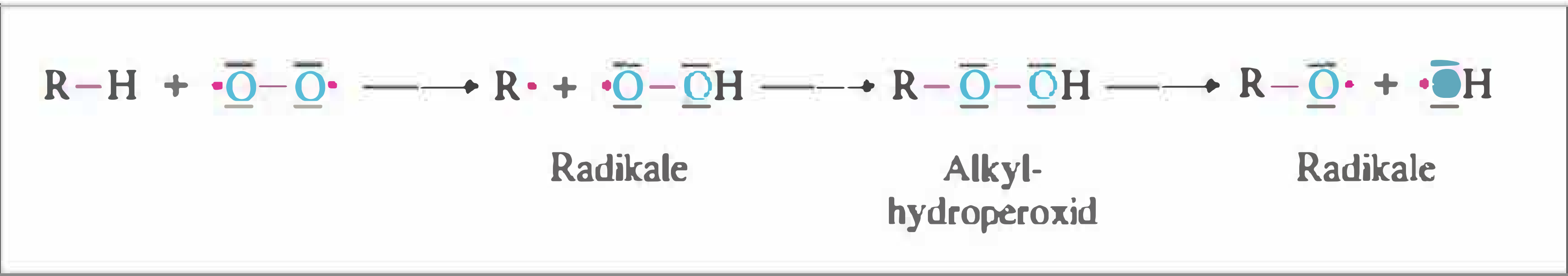


Ottomotor und Radikale

Die Tendenz zur Radikalbildung ist für den Verbrennungsprozess wichtig. Beim Ottomotor sieht man, dass diese bei verzweigten Kohlenwasserstoffen (z. B. Isooctan, Oktanzahl 100) größer ist als bei geradkettigen (z. B. *n*-Heptan, Oktanzahl 0). Dies drückt sich in der sog. „Klopffestigkeit“ aus. Zusatzstoffe, welche die Radikalbildung begünstigen, fördern den Prozess in den Verbrennungskammern des Motors, d. h., sie erhöhen die Klopffestigkeit. Dadurch lässt sich die Oktanzahl eines Kohlenwasserstoffgemisches erhöhen.

ROS

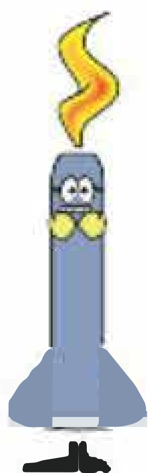
Reaktive Sauerstoffspezies (ROS). Oxidationsprozesse in Gegenwart von Luftsauerstoff verlaufen *radikalisch*. Wenn Fette z. B. ranzig werden, dann ist die *Autoxidation* an der Kohlenwasserstoffkette die Ursache, dabei bilden sich *Hydroperoxide*, die radikalisch zerfallen und eine Kettenreaktion auslösen.



Im Stoffwechsel entstehen immer dort, wo Sauerstoff zugegen ist, verschiedene Sauerstoffradikale (ROS) als Zwischenprodukte (Tab. 11/5), die selbst sehr reaktiv sind und Zellschäden verursachen können. Die *Mitochondrien* im Umfeld der Atmungskette (☞ Kap. 9.13) sind ein Ort für die Entstehung *reaktiver Sauerstoffspezies*, die z.B. Mutationen an der DNA auslösen oder ungesättigte Fettsäuren von Membranlipiden peroxidieren und spalten können. Es gibt Enzyme, die der Radikalbildung entgegenwirken, z.B. die *Superoxid-Dismutase* oder die *Katalase*. Und es gibt *Antioxidantien* wie *Vitamin C*, *Vitamin E* oder *Glutathion*, die als Radikalfänger auftreten.

Tab. 11/5 Strukturformel und Bezeichnung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS).

Formel	Bezeichnung
$^{\ominus}$|O–O·	Hyperoxid-Anion (auch Superoxid-Anion, $O_2^{\ominus}$·)
HO·	Hydroxyl-Radikal
HO–O·	Hydroperoxyl-Radikal
RO–O·	Alkylperoxyl-Radikal
RO·	Alkoxyl-Radikal
H_2O_2	Wasserstoffperoxid (Edukt für die Bildung von ROS)
RO–OH	Alkylhydroperoxid (Edukt für die Bildung von ROS)



Oxidativer Stress

Oxidativer Stress spielt bei vielen Erkrankungen eine Rolle und wird mit Alterungsprozessen in Verbindung gebracht. Trotz ihrer hohen Reaktivität haben Hyperoxid-Anionen und Wasserstoffperoxid eine Funktion bei der Signalübertragung im Gehirn und wirken dort u.a. gefäßerweiternd. Sauerstoff ist normalerweise ein Elektronenakzeptor (☞ Kap. 9.2). Auf dem Weg zum Wasser durchläuft er verschiedene radikalische Zwischenstufen, die schaden können, aber im Lebenszusammenhang auch Aufgaben übernehmen. Diese quirlige Reaktivität gehört zum „Charakter" des Sauerstoffs, er mischt das Zellgeschehen permanent auf; mal ist man froh, ihm zu begegnen, mal vermeidet man jede Begegnung und möchte ihn ganz rasch loswerden.

Fossile Brennstoffe und Treibhauseffekt

Die fossilen Brennstoffe (Erdgas, Erdöl, Kohle) sind aus organischem Material entstanden. Die in diesen Rohstoffen „gebundene" Energie ist über Jahrmillionen gespeicherte *Sonnenenergie*, die im Assimilationsprozess der grünen Pflanzen für den Aufbau organischer Substanzen nutzbar gemacht wurde und bei der Umwandlung in die fossilen Brennstoffe erhalten blieb. Letztlich ist der frühen Erdatmosphäre sehr viel CO_2 entzogen und in der Erde in reduzierter Form eingelagert worden. Die vollständige Verbrennung

dieser „Lagerstätten" würde so viel CO_2 freisetzen, dass der Treibhauseffekt der Erdatmosphäre stark zunehmen müsste. Dies würde eine globale Erderwärmung beschleunigen mit nicht kalkulierbaren Folgen für das Leben auf der Erde.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
Substitution – Radikal – homolytischer Bindungsbruch – radikalische Halogenierung – Kettenreaktion – Rekombination – Radikalfänger – Übergangszustand – Aktivierungsenergie – Verbrennung – reaktive Sauerstoffspezies – Autoxidation – Antioxidans.

Aufgaben

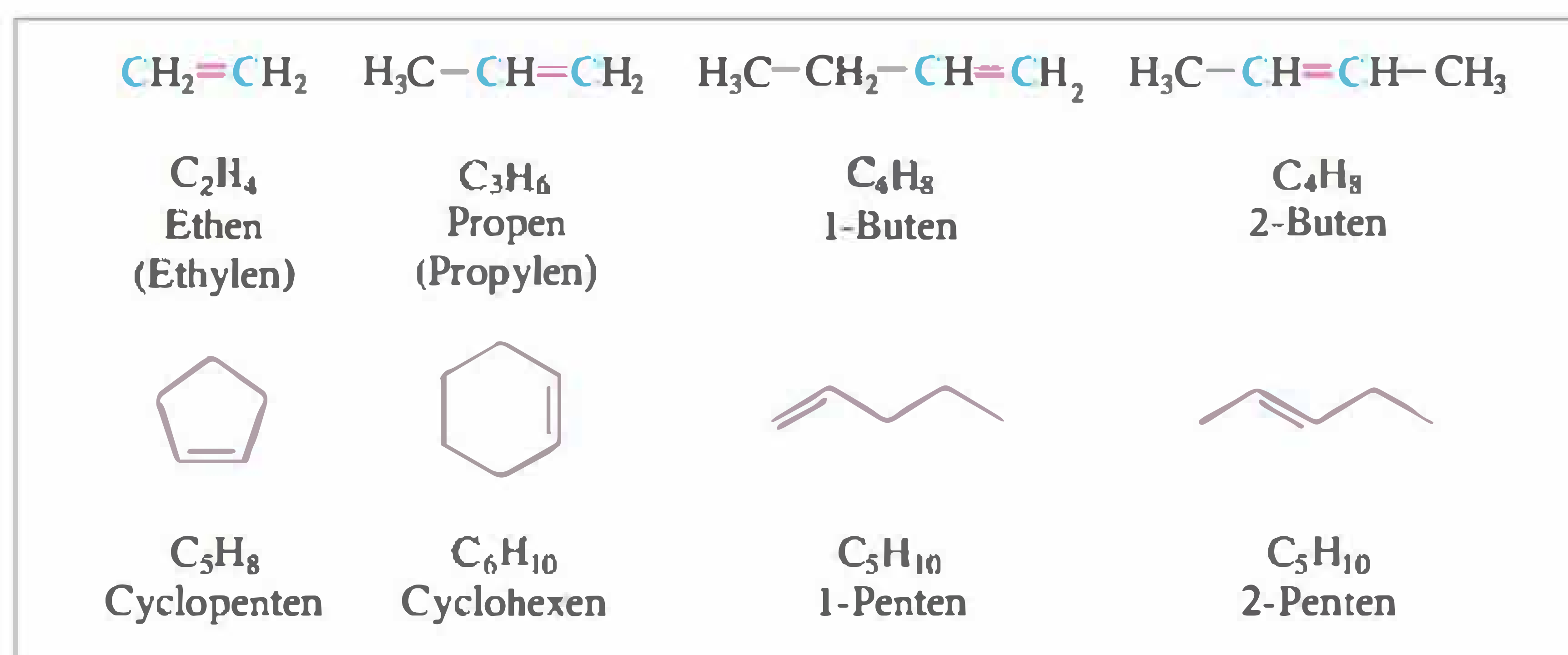
1. Welche Strukturformel hat das *Ethylradikal*?
2. Bei der einfachen Chlorierung von *2-Methylbutan* können mehrere Konstitutionsisomere des Monochlorderivates entstehen. Welche? Welches der Konstitutionsisomere wird bei 25 °C bevorzugt gebildet?
3. Wie viele *Konstitutionsisomere* des Chlorcyclohexans gibt es? Welche Konformation überwiegt?
4. Das Insektizid *Lindan* ist ein Hexachlorcyclohexan mit einem Chlorrest an jedem C-Atom. Zeichnen Sie das Molekül in der Sesselform, in der jeweils drei benachbarte Chlorreste axial bzw. äquatorial stehen.
5. Ordnen Sie die Bindungsenergien den nachstehenden kovalenten Bindungen zu!
   Bindungsenergien: 489, 413, 369, 327, 272, 214 kJ/mol
   Kovalente Bindungen: C–I, C–C, C–F, C–Cl, C–H, C–Br
6. Warum sind Kohlenstoff- oder Sauerstoffradikale für Lebewesen gefährlich?
7. Warum ist *Iod* ein Radikalfänger?
8. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die *Verbrennung von Cyclohexan*. Ist die Verbrennungswärme größer oder kleiner als beim *n*-Hexan? Begründen Sie Ihre Entscheidung.
9. Warum ist *Sauerstoff* so reaktiv?
10. Zeichnen Sie zwei reaktive Sauerstoffspezies (Valenzstrichformel) und formulieren Sie die Folgereaktion eines Alkylhydroperoxids!

11.5 Alkene

11.5.1 Konstitution und Nomenklatur

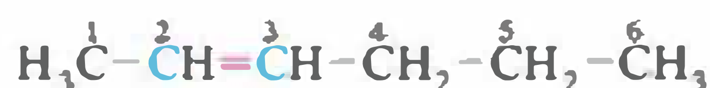
Alkene
Olefine

Alkene (Olefine) sind Kohlenwasserstoffe, die mindestens eine C=C-Doppelbindung enthalten. Solche Kohlenwasserstoffe bezeichnet man als ungesättigt. Alkene mit einer Doppelbindung haben die allgemeine Summenformel C_nH_{2n}. Beim Buten gibt es erstmals zwei Möglichkeiten, die Doppelbindung zu positionieren. 1-Buten und 2-Buten sind Konstitutionsisomere. Die Konstitutionsisomere des Pentens sind in der Skelettschreibweise dargestellt. Für Cycloalkene gilt die allgemeine Summenformel C_nH_{2n-2}.

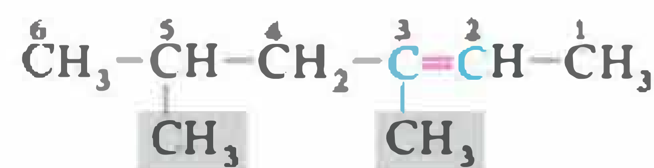


11

Nomenklatur. Bei der *Benennung der Alkene* geht man vom Namen des entsprechenden Alkans aus und ersetzt die Endsilbe „*-an*" durch „*-en*". Die Position der Doppelbindung in der Kette wird durch eine Ziffer vor dem Stammnamen markiert, indem man die C-Atome der Kette von einem Ende her durchnummeriert. Dabei soll das C-Atom, von dem die Doppelbindung ausgeht, eine möglichst *kleine* Ziffer erhalten. Bei verzweigten Ketten verfährt man wie bei den Alkanen. Als ältere Trivialnamen tauchen auch Bezeichnungen wie *Ethylen* oder *Propylen* auf.



2-Hexen



3,5-Dimethyl-2-hexen

Olefine



Ethen ist ein Pflanzenhormon
Die Bezeichnung Olefine bedeutet „Ölbildner", da Ethen, das kleinste Alken, eine ölige Substanz bildet, wenn es mit Chlor reagiert. Ethen ist ein Pflanzenhormon, das die Samenkeimung, die Blütenentwicklung und das Reifen der Früchte beeinflusst. So sorgt Ethen dafür, dass Bananen oder Tomaten reifen. In der Tierwelt spielen Alkene als Pheromone eine bedeutende Rolle. Sie tragen bei Insekten zur Signalübermittlung zwischen einzelnen Tieren einer Population bei.

11.5.2 Geometrische Isomerie

Die C=C-Doppelbindung (☞ Kap. 3.4.7) besteht aus einer *σ-Bindung*, deren Orbital sich rotationssymmetrisch um die Verbindungslinie der Kohlenstoffatome erstreckt, und einer *π-Bindung*, die durch Überlappen der beiden einfach besetzten *p*-Orbitale der beteiligten C-Atome entsteht und die freie Drehbarkeit um diese C-Atome verhindert. Für eine Drehung müsste die *π-Bindung* vorübergehend aufgehoben werden. Aus diesem Grund gibt es, sobald die C-Atome der Doppelbindung verschiedene Substituenten tragen, zwei verschiedene Moleküle, die auch geometrische Isomere genannt werden (Abb. 11/4).

geometrische Isomere
cis/trans-Isomerie (Alkene)

2-Buten ($H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_3$) existiert in der ***cis***-Form und in der ***trans***-Form, die sich in ihren Eigenschaften unterscheiden. Eine Umwandlung der *cis/trans*-Isomere ineinander gelingt nur unter Energiezufuhr (z.B. Licht oder Wärme). Das *trans*-Isomer ist wegen der geringeren abstoßenden Wechselwirkung der Substituenten etwas energieärmer als das *cis*-Isomer. Um auch bei komplizierten Molekülen zu einer eindeutigen Bezeichnung zu kommen, hat man die älteren Begriffe „*cis*" und „*trans*" durch „*Z*" (zusammen) und „*E*" (entgegen) ersetzt und Regeln für die Anwendung aufgestellt, auf deren Darstellung wir hier verzichten. Die geometrische Isomerie ist eine Form der Konfigurationsisomerie

Z/E-Isomere

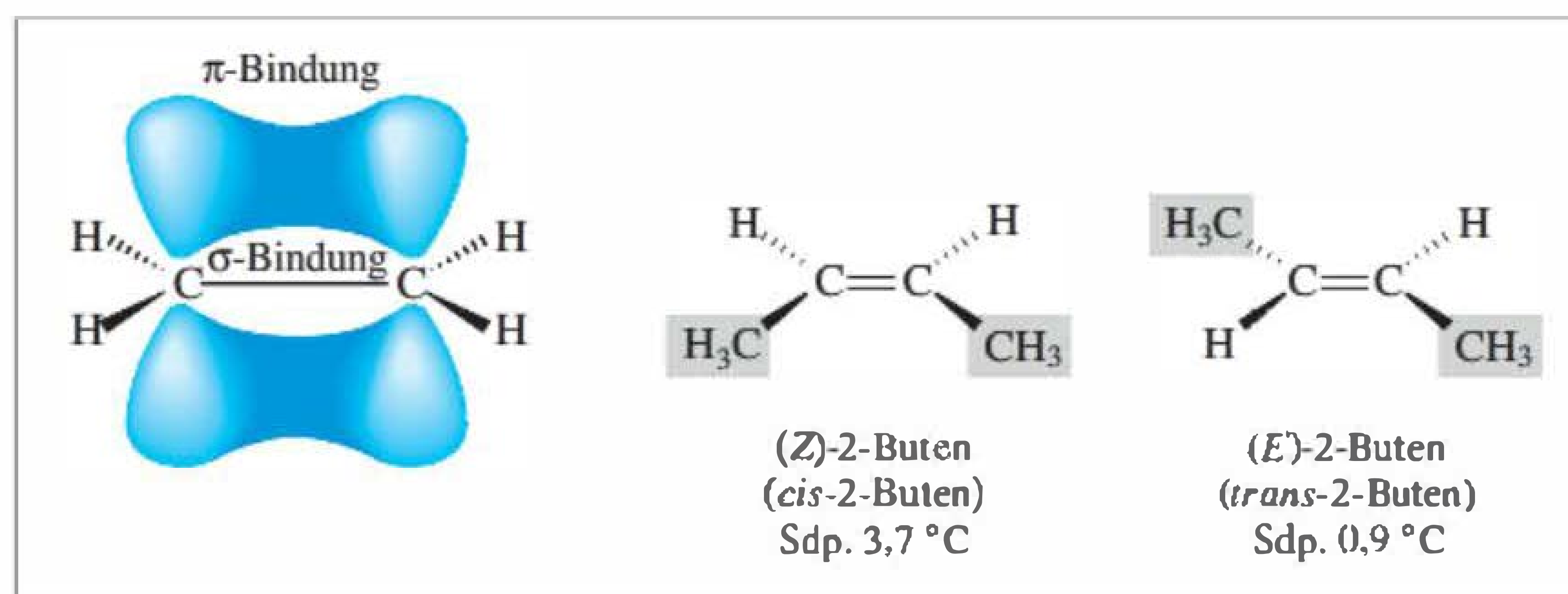


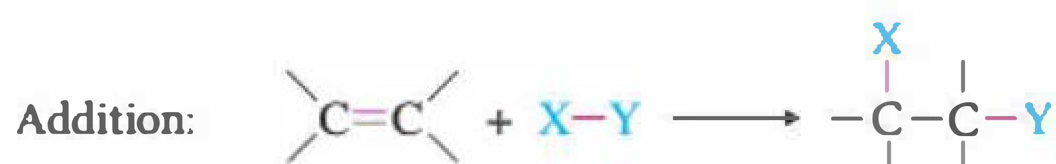
Abb.11/4 Darstellung der Geometrie einer C=C-Doppelbindung sowie der *Z*- und *E*-Isomere von 2-Buten.

(☞ Kap. 18). Die Molekülstruktur im Bereich der C=C-Doppelbindung ist planar, H und CH_3 stehen vor bzw. hinter der Papierebene, was durch die Keilstrich-Schreibweise verdeutlicht wird. Die π-Bindung steht senkrecht zur trigonalen Bindungsebene.

11.5.3 Additions-Reaktionen

Addition

Für die Reaktivität der Alkene ist die π-Bindung der C=C-Doppelbindung verantwortlich. Die bevorzugte Reaktion ist die Addition, d. h., ein Reagenz (X–Y) lagert sich unter Aufhebung der π-Bindung an die C-Atome der Doppelbindung an und überführt die ungesättigte in eine gesättigte Verbindung. Die Umkehrreaktion einer Addition ist die *Eliminierung*.

Addition: 

Von der Energiebilanz her werden eine σ-Bindung (im Reagenz) und eine π-Bindung (vom Alken) gespalten, neu entstehen zwei σ-Bindungen (im Produkt). Da die π-Bindung schwächer ist als die σ-Bindung, ergibt sich in der Regel ein Energiegewinn, der die Reaktion begünstigt. Beispiele für wichtige Additions-Reaktionen an der C=C-Doppelbindung enthält Tabelle 11/6. Die freien Bindungen an den C-Atomen können mit Wasserstoff oder Alkylresten besetzt sein. Aus Übersichtsgründen werden sie hier weggelassen.

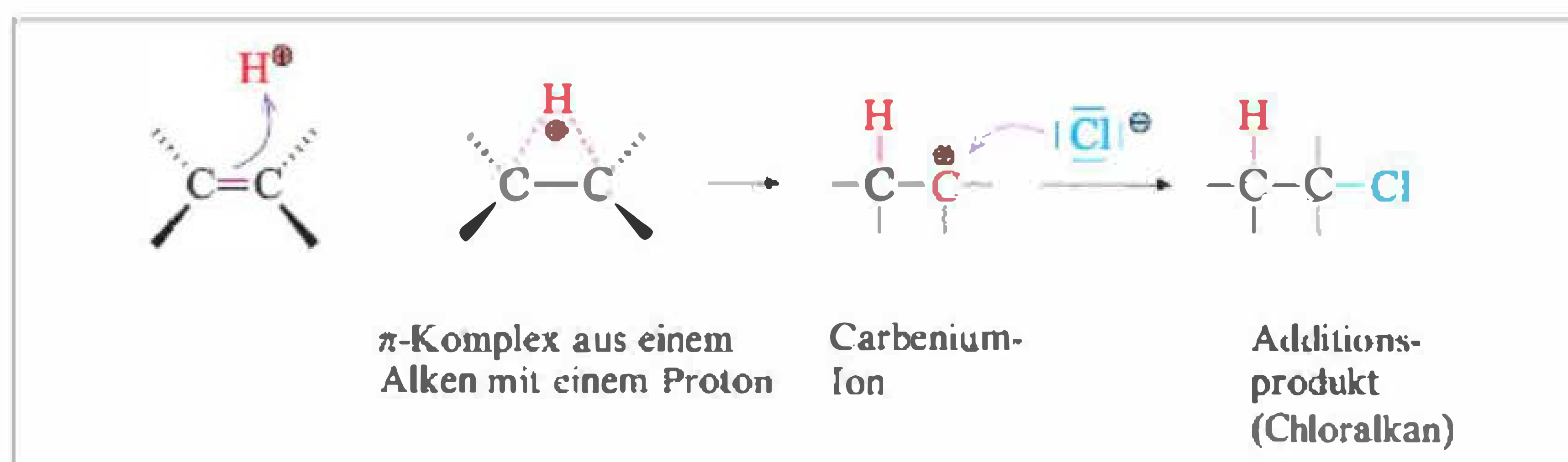
Tab. 11/6 Additions-Reaktionen an Alkenen.

Alken	Reagenz	(Katalysator)	Produkt	Substanzklasse (Produkt)	Reaktionstyp
>C=C<	+ H–X Halogenwasserstoff (X = I, Br, Cl)	⟶	H–C–C–X	Halogenalkan	**Hydrohalogenierung**
>C=C<	+ H–OH Wasser	$(H^{\oplus})$ ⟶	H–C–C–OH	Alkohol	**Hydratisierung**
>C=C<	+ Br–Br Brom	⟶	Br–C–C–Br	1,2-Dibromalkan	**Bromierung**
>C=C<	+ H–H Wasserstoff	(Pd) ⟶	H–C–C–H	Alkan	**Hydrierung**

Addition von Chlorwasserstoff. Betrachten wir die Addition von Chlorwasserstoff (HCl) an Alkene. Im Alken ist durch die Form der π-Orbitale die Elektronendichte in bestimmten Raumbezirken vergleichsweise hoch. Das doppelt besetzte π-Orbital wendet sich als *Nucleophil* einem Elektronen suchenden *Elektrophil* zu und bindet dieses locker an sich zum **π-Komplex**. In unserem Beispiel ist das Proton, das aus HCl in Wasser freigesetzt wird, das *Elektrophil*. Beide Elektronen der π-Bindung bilden die kovalente Bindung zum Proton. Dies ist der langsamste Schritt bei der Addition. Es entsteht ein Intermediat mit einer positiven Ladung am Kohlenstoffatom, ein **Carbenium-Ion**. Dieses ist nun seinerseits ein Elektrophil, das rasch vom Nucleophil $Cl^{\ominus}$ angegriffen wird und mit diesem die kovalente C–Cl-Bindung ausbildet. Das entstandene Additionsprodukt ist ein Chloralkan.

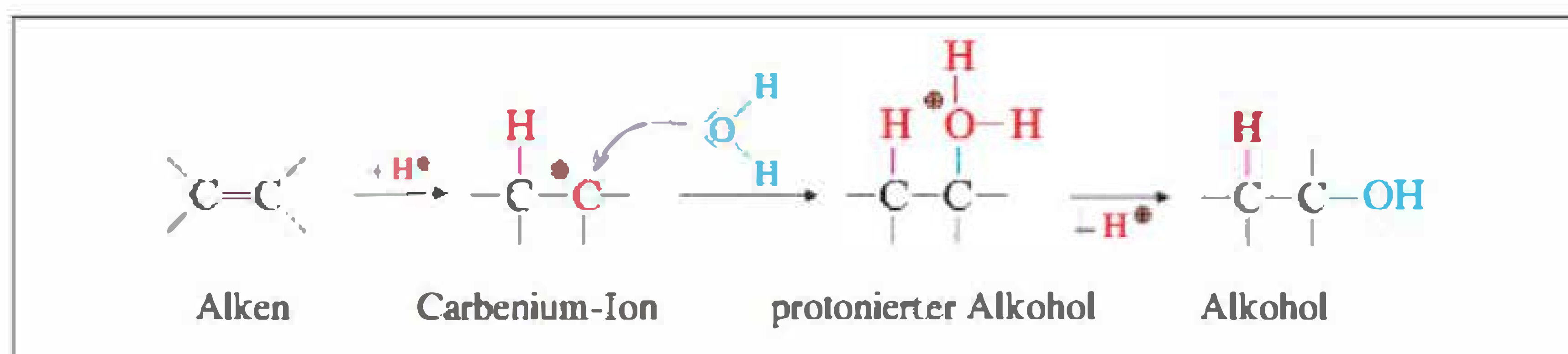
π-Komplex

Carbenium-Ion



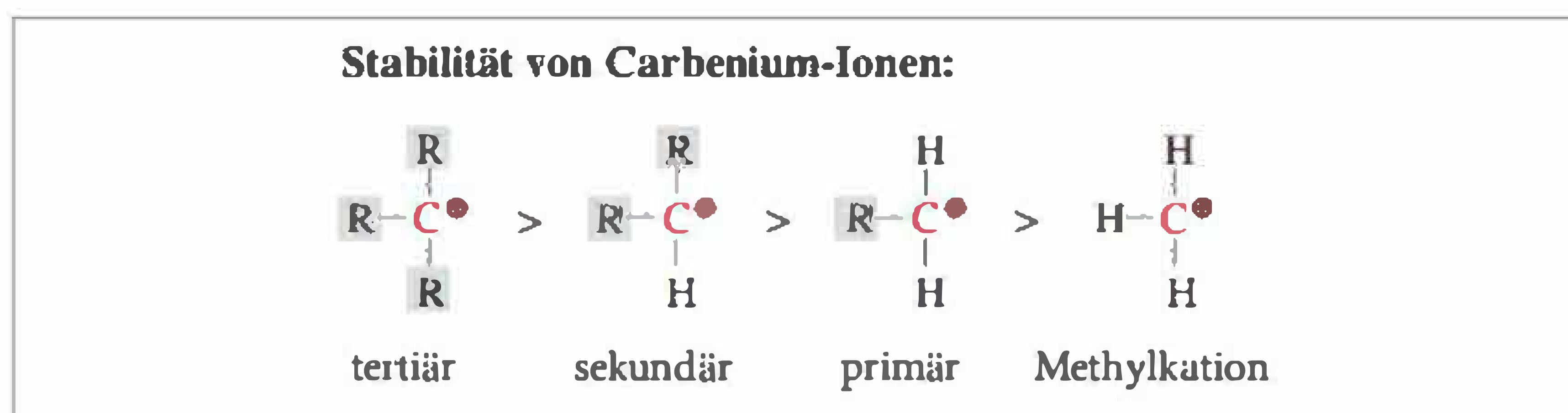
Hydratisierung

Addition von Wasser. Die Addition von Wasser an eine C=C-Doppelhindung wird auch als Hydratisierung bezeichnet und ist biochemisch wichtig. Die Reaktion läuft im Reagenzglas nicht freiwillig ab, die Acidität des Wassers reicht nicht aus, um ein Alken zu protoni e-ren. Fügt man jedoch geringe Mengen einer starken Säure (z.B. Schwefelsäure) als *Katalysator* hinzu (☞ Kap. 12.3), so protonieren die freigesetzten Protonen einige Alken-Moleküle. Das gebildete Carbenium-Ion wird vom Nucleophil Wasser angegriffen und bildet einen protonierten Alkohol, der im letzten Schritt ein Proton verliert. In der Bilanz wird deutlich, dass sich die Protonen nicht verbrauchen. Die Reaktion kann sich wiederholen, bis alle Alken-Moleküle umgesetzt sind. Es entsteht ein Alkohol.

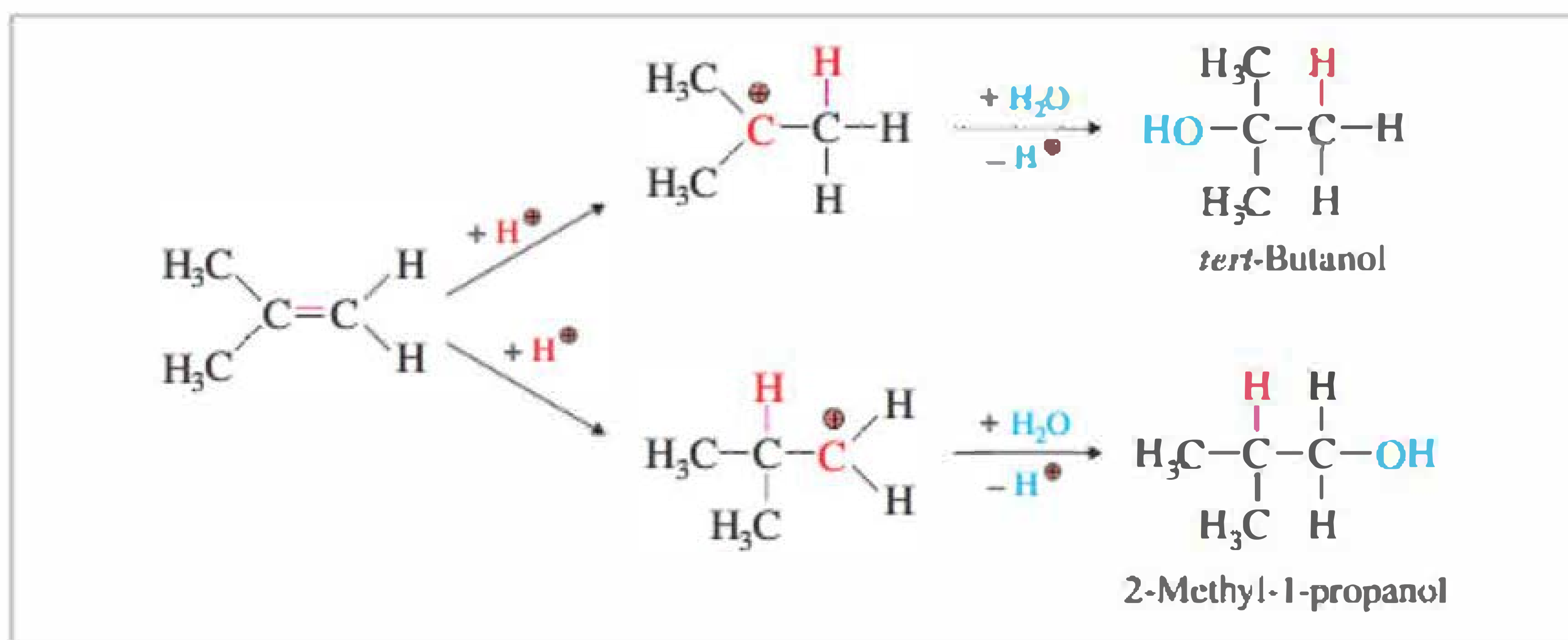


Regioselektivität. Bei *unsymmetrischen* Alkenen sind zwei Richtungen für die Addition unsymmetrischer Reagenzien wie HCl oder H_2O denkbar. Welche Richtung bevorzugt wird, hängt davon ab, welches der als Zwischenprodukt gebildeten Carbenium-Ionen energieärmer und damit stabiler ist.

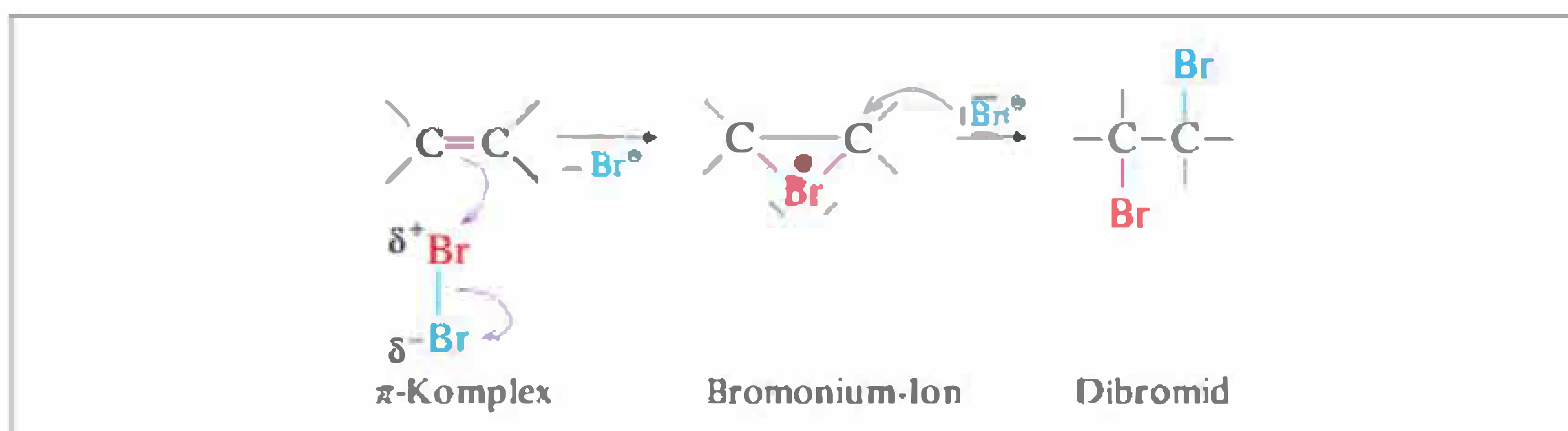




Man beobachtet, dass Alkylreste an einem positiv geladenen C-Atom die Ladung besser stabilisieren als H-Atome. Folglich bilden sich Kationen an tertiären C-Atomen leichter als an sekundären oder primären. Als eine Ursache hierfür wird die leichtere Polarisierbarkeit der C–C- im Vergleich zur C–H-Bindung verantwortlich gemacht. Der Elektronenmangel am C-Atom mit der positiven Ladung wird dadurch teilweise ausgeglichen, indem die Bindungselektronen der C–C-Bindung stärker zu diesem C-Atom hingezogen werden (induktiver oder I-Effekt). In unserem Beispiel entsteht aus 2-Methyl-1-propen bevorzugt *tert-Butanol*. Mit anderen Worten, das Nucleophil greift (im zweiten Reaktionsschritt) das höher substituierte C-Atom der Doppelbindung an *(Markovnikov-Regel)*. Reaktionen, in denen von mehreren möglichen konstitutionsisomeren Produkten nur eines bevorzugt gebildet wird, bezeichnet man als *regioselektiv*.



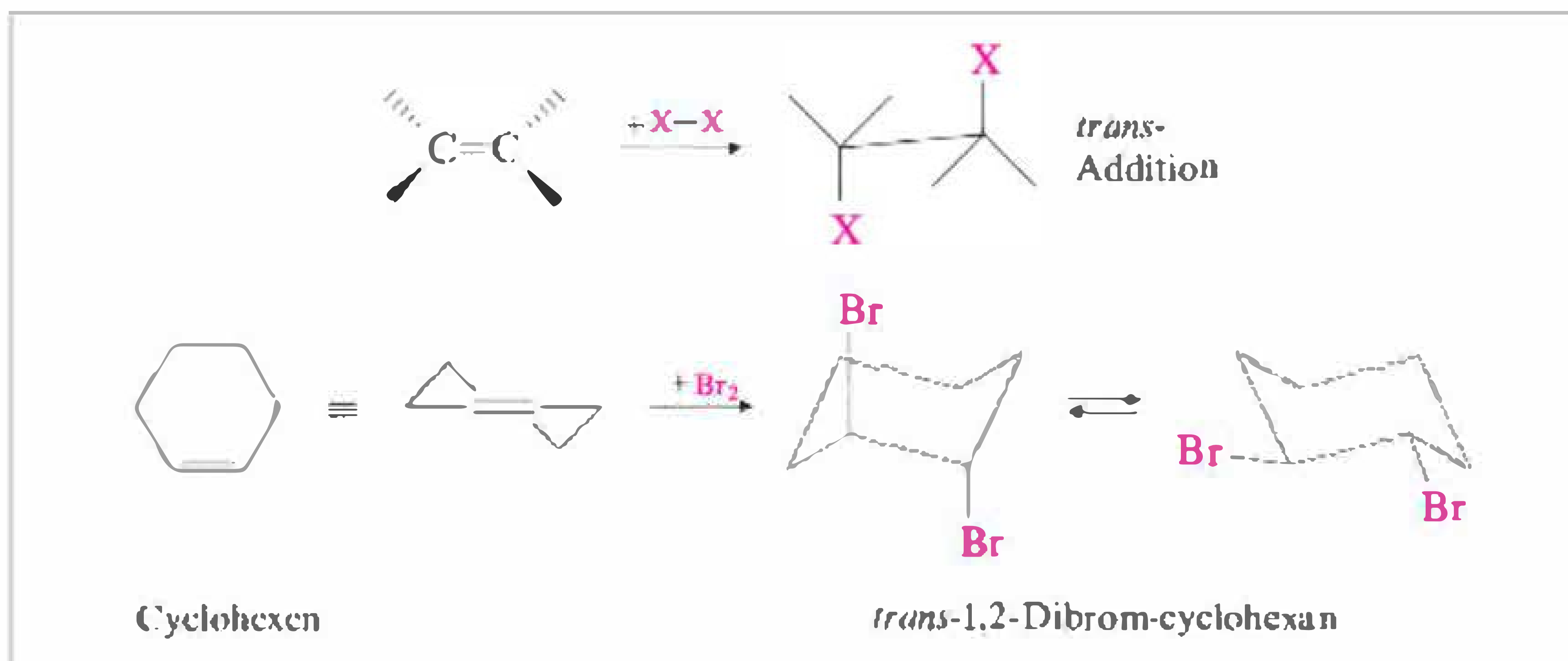
trans-Addition von Brom. Die Addition *symmetrischer* Reagenzien an eine C=C-Doppelbindung ist zunächst weniger einsichtig. Man beobachtet jedoch, dass rotbraunes Brom (Br_2) in einem inerten Lösungsmittel (z.B. CH_2Cl_2) mit Alkenen sehr rasch zu farblosen 1,2-Dibromalkanen reagiert. Die Entfärbung der Reaktionslösung dient zum analytischen Nachweis von Alkenen. Was passiert im Einzelnen?



Unter der Einwirkung der π-Elektronen des Alkens wird das Brom-Molekül polarisiert und heterolytisch gespalten. Das $Br^{\oplus}$ bildet mit den C-Atomen einen Dreiring, der als *Bromonium-Ion* bezeichnet wird. $Br^{\ominus}$ greift diesen Dreiring von der Rückseite her an einem der C-Atome nucleophil an und verdrängt das $Br^{\oplus}$ mit seinem Elektronenpaar von diesem C-Atom. Es entsteht das farblose Dibromid.

trans-Addition

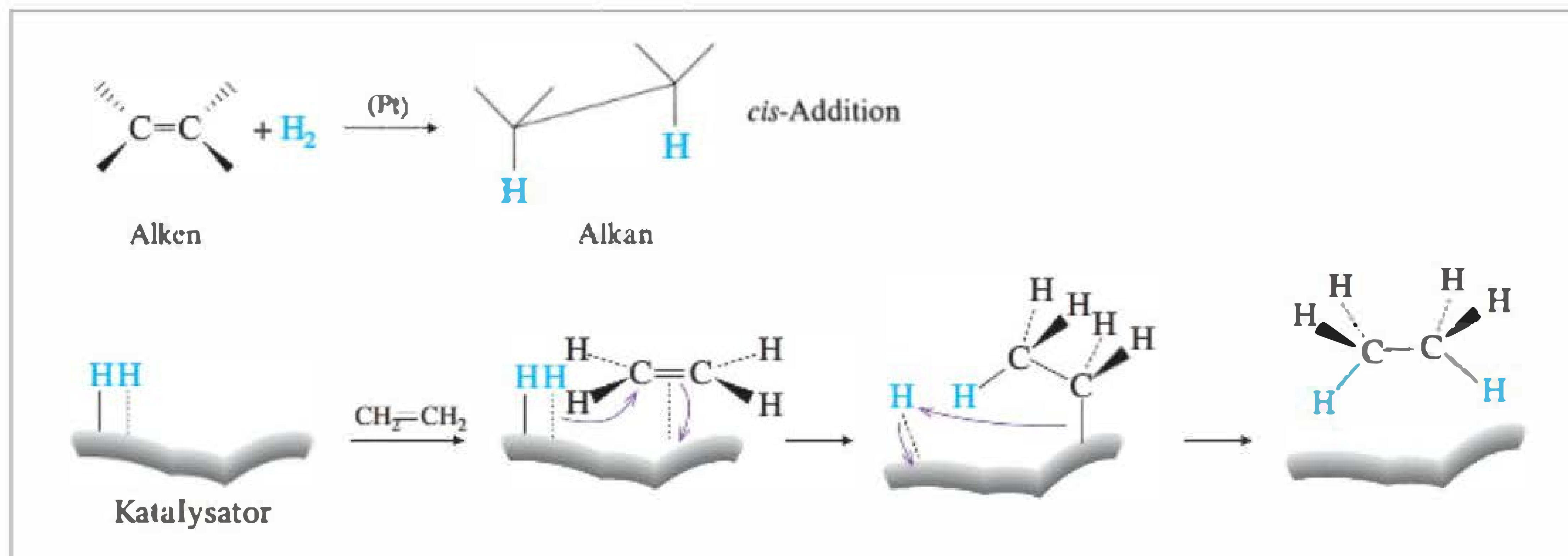
Die Brom-Addition ist eine *trans*-Addition, denn die beiden eintretenden Brom-Substituenten kommen räumlich gesehen von entgegengesetzten Seiten an die C-Atome heran. Dies spielt bei unsymmetrisch substituierten Alkenen und bei Cycloalkenen eine Rolle. Im Fall des Cyclohexens entsteht nur das *trans*-1,2-Dibromcyclohexan. Nach der Addition stehen die Bromatome zunächst beide axial, der Cyclohexanring klappt dann jedoch in das energieärmere Konformer (beide Bromatome äquatorial) um.



Hydrierung

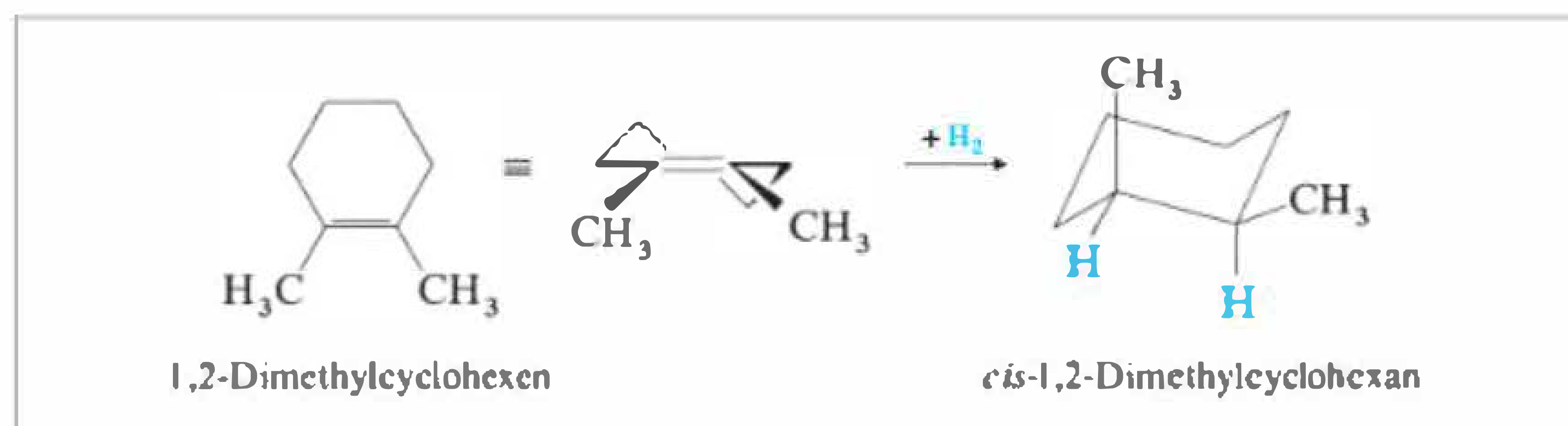
cis-Addition von Wasserstoff. Die Anlagerung von Wasserstoff (H_2) an eine C=C-Doppelbindung heißt Hydrierung und ist eine stark exotherme Reaktion, deren Reaktions-

enthalpie ΔH° man als Hydrierwärme bezeichnet. Mechanistisch läuft die Hydrierung anders als die Addition von Brom.



Obwohl thermodynamisch begünstigt, laufen Hydrierungen nicht von allein ab, die erforderliche Gibbs-Aktivierungsenergie $\Delta G^{\neq}$ ist zu groß. Man verwendet fein verteilte Edelmetall-Katalysatoren z.B. aus ***Platin*** (Pt), ***Palladium*** (Pd) oder *Nickel* (Ni), die in der Reaktionslösung suspendiert sind; man spricht von einer heterogen katalysierten Hydrierung. Diese verläuft an der Oberfläche des Katalysators, und zwar umso schneller, je größer die Oberfläche ist. Durch den Katalysator wird der Wasserstoff aktiviert, d.h. unter Aufspaltung der H–H-Bindung auf der Metalloberfläche gebunden. Von dort werden beide H-Atome auf *derselben Seite* der Doppelbindung angelagert addiert (***cis***-Addition). Zum Beispiel erhält man aus 1,2-Dimethylcyclohexen das *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan.

cis-Addition

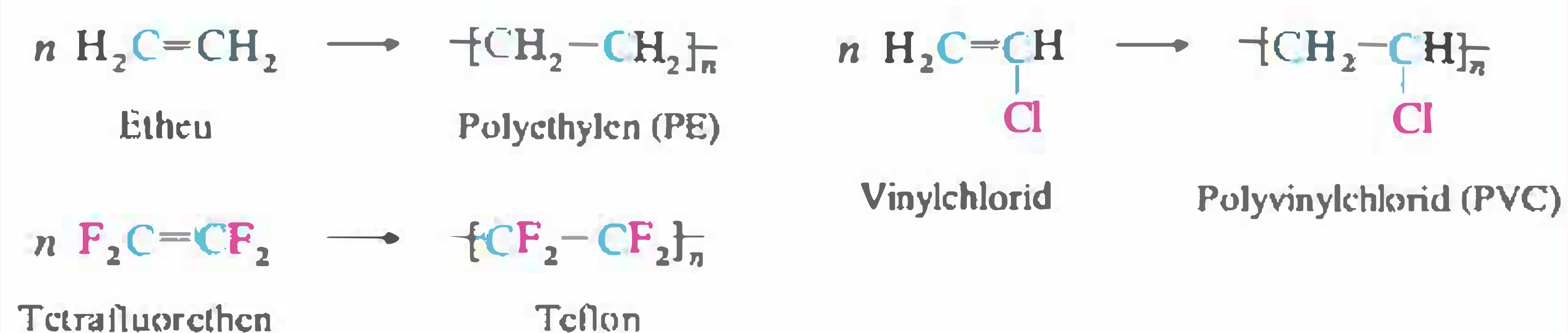


Polymere



Synthetische Polymere

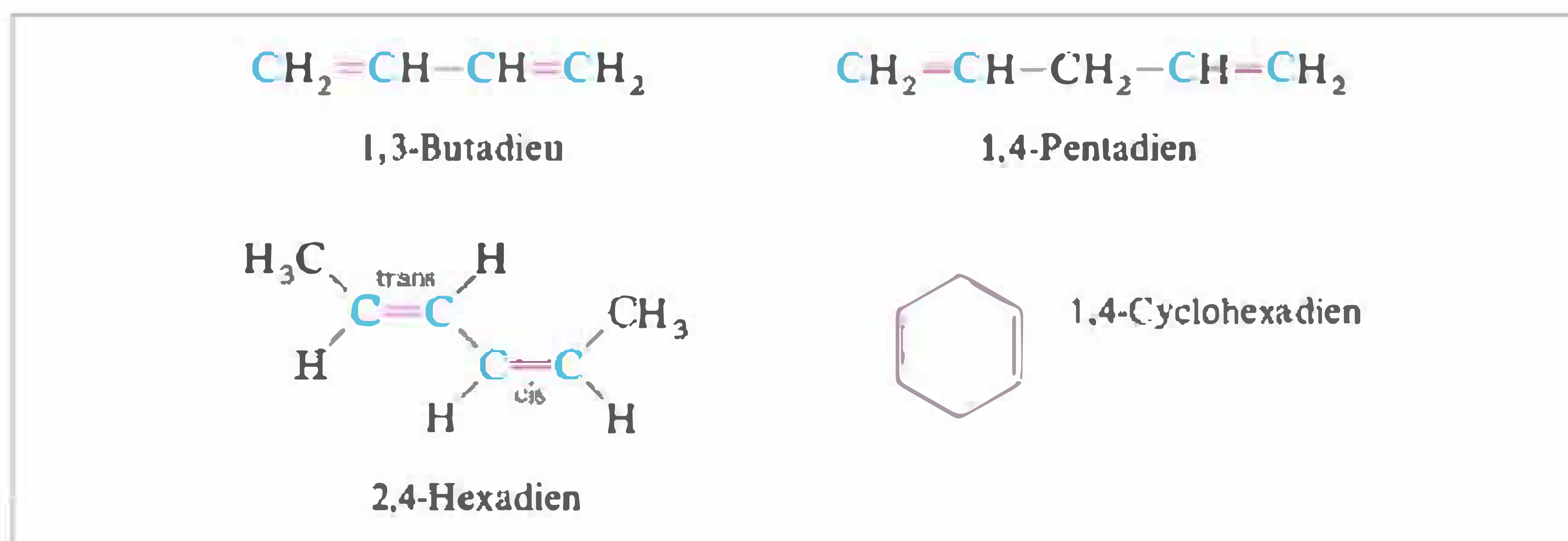
Synthetische Polymere wie Polyethylen (PE), Polyvinylchlorid (PVC) oder Teflon werden allgemein als Kunststoffe bezeichnet. Sie sind der Schlüssel für die technische Entwicklung in den Industriestaaten (☞ Kap. 22.4). Der Grund dafür liegt in den geringen Kosten, in der leichten Herstellbarkeit und in der Möglichkeit, die Eigenschaften der Polymere gezielt zu variieren. Man gewinnt Kunststoffe durch Polymerisation einfacher Alkene (z. B. Ethen, Vinylchlorid, Tetrafluorethen). Die Bausteine (Monomere) werden in Gegenwart von Polymerisationskatalysatoren z.B. durch wiederholte Addition aneinandergeknüpft, wobei die Kettenlänge des entstehenden Polymers gesteuert werden kann.



11.5.4 Diene und Polyene

Diene

Verbindungen mit zwei Doppelbindungen heißen *Alkadiene* oder auch kurz *Diene*. Vor den Stammnamen gesetzte Ziffern geben die Lage der Doppelbindungen in der Kette an; auch hier ist die Bezifferung so zu beginnen, dass die Ziffern möglichst niedrig sind.



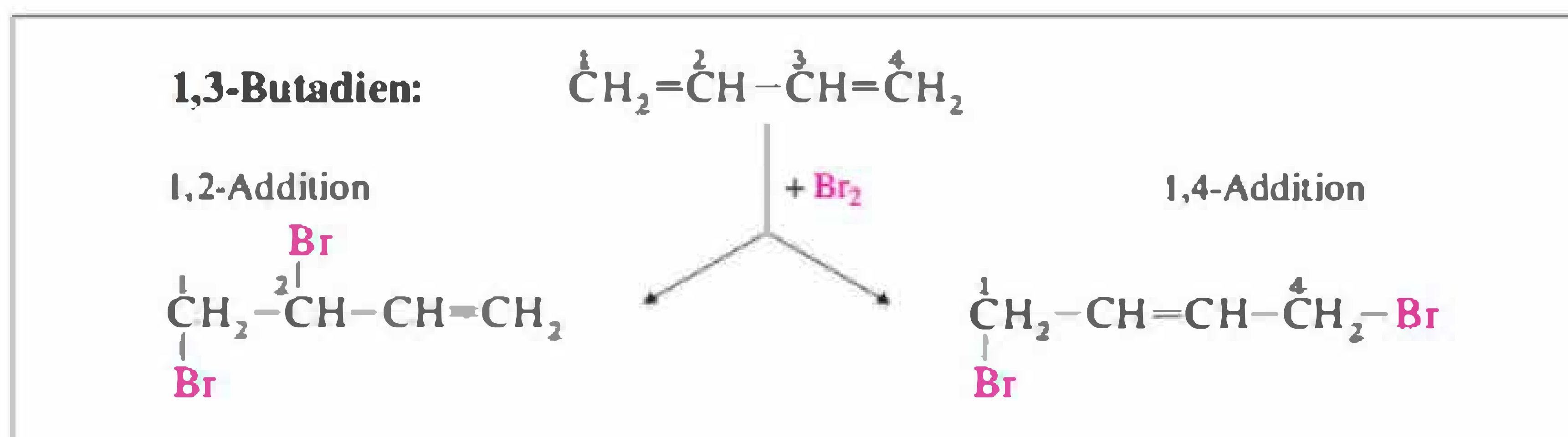
konjugierte Doppelbindungen

Konjugierte Doppelbindungen. Verbindungen wie das 1,3-Butadien enthalten Doppelbindungen, die mit Einfachbindungen abwechseln. Man spricht von *konjugierten Doppelbindungen*. Sind hingegen Doppelbindungen durch mehrere Einfachbindungen voneinander getrennt, so handelt es sich um *isolierte Doppelbindungen*. Ein Beispiel dafür ist das 1,4-Pentadien.

Bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen (Beispiel: 1,3-Butadien) wird auch zwischen den sp^2-C-Atomen, die nur einfach verbunden sind, ein zusätzlicher Bindungsanteil wirksam, so dass die π-Elektronen der Molekülorbitale im Prinzip über alle vier C-Atome *delokalisiert* (mesomeriestabilisiert) sind. Solche Systeme sind *energieärmer*, also stabiler, als solche mit zwei isolierten Doppelbindungen.

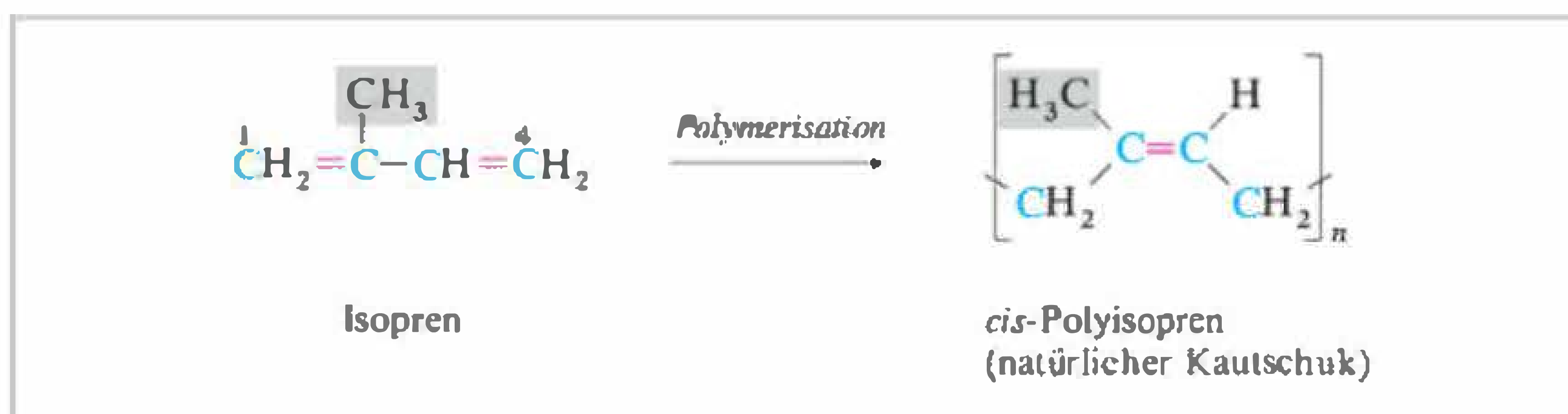
1,4-Addition

Diese π-Elektronen-Wechselwirkung innerhalb konjugierter Diene drückt sich z. B. darin aus, dass Brom sich nicht nur an eine der beiden Doppelbindungen addiert (1,2-Addition, *kinetische Kontrolle*, ☛ Kap. 12.2.3), sondern auch eine 1,4-Addition stattfindet (*thermodynamische Kontrolle*, ☛ Kap. 6.4.4). Es entstehen Konstitutionsisomere des Dibrombutens.



Eine 1,4-Addition findet auch beim Aufbau des *Polyisoprens* aus Isopren (= 2-Methyl-1,3-butadien) statt. Bei der Polymerisation werden wiederholt die 1,4-Enden der Bausteine verknüpft. Eine Doppelbindung verschiebt sich zwischen die mittleren C-Atome. Diese Doppelbindung kann *trans*- oder *cis*-konfiguriert sein.

Isopren



Natürlicher Kautschuk (= *cis*-Polyisopren) enthält fast ausschließlich *cis*(= *Z*)-Doppelbindungen. Synthetisches Polyisopren, das z. T. *trans*-konfigurierte Doppelbindungen enthält, unterscheidet sicb in wesentlichen Eigenschaften vom Kautschuk. Erst seit 1955 gelingt eine technische Synthese von *cis*-Polyisopren aus Isopren. Die Produkte sind mit dem Naturkautschuk identisch.

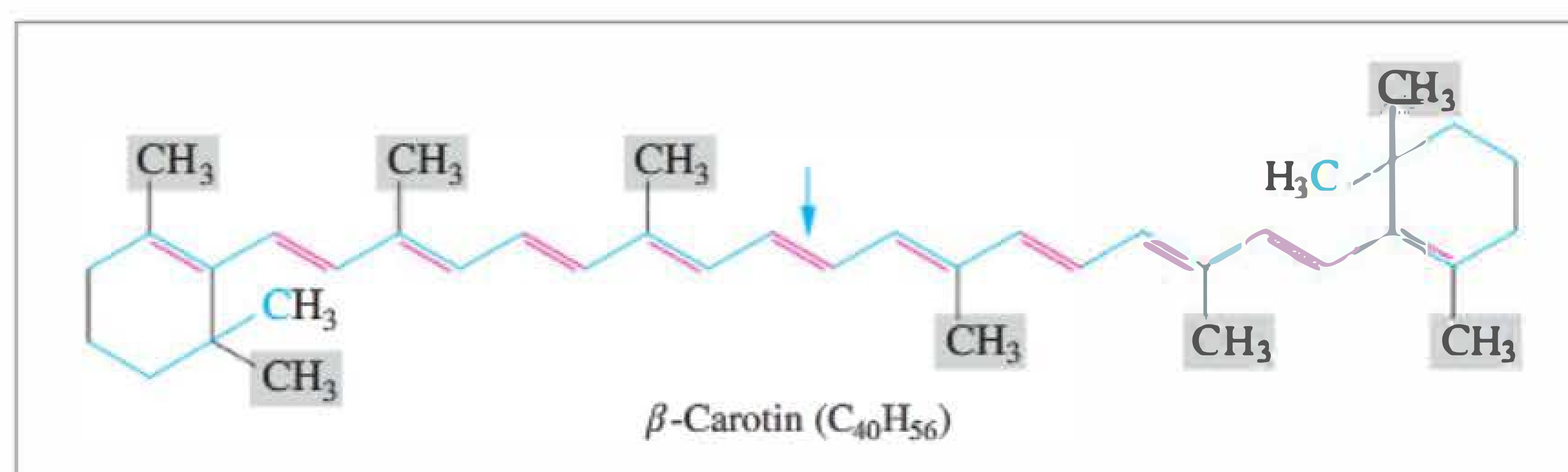
Terpene

Isopren wird Ihnen als Baustein bei anderen Naturstoffen wieder begegnen. Der Isopren-Stoffwechsel ist für Pflanzen typisch, die Duft- und Aromastoffe ätherischer Öle (Terpene) basieren darauf, aber auch andere pharmakologisch wirksame Pflanzeninhaltsstoffe, z. B. gehören das *Ginkolid* aus den Blättern des Ginkgobaums oder das *Hyperforin* aus dem Johanniskraut, zu den sog. Isoprenoiden.

Isoprenoide

Polyen

Als weiteres Beispiel sei hier das in Pflanzen (Möhre, Aprikose) weit verbreitete, gelbrote β-Carotin genannt, das als Vorstufe des Vitamins A Bedeutung hat. Es ist ein Polyen mit elf konjugierten Doppelbindungen, die alle *trans*-konfiguriert sind *(all-trans)*. In der Formel sind die Isopren-Bausteine markiert. β-Carotin ist als Kohlenwasserstoff sehr lipophil. Durch oxidative Spaltung der durch einen Pfeil markierten olefiniscben Doppelbindung entsteht Vitamin A (☞ Kap. 14.6).



β-Carotin ($C_{40}H_{56}$)

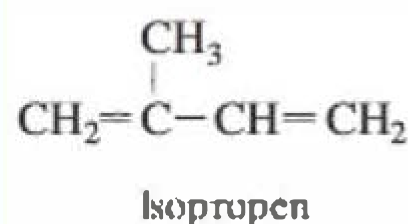
Checkliste

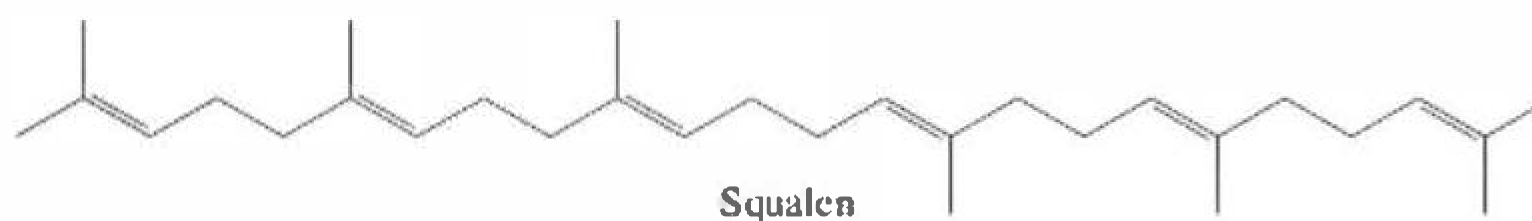
Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
Alkene – Nucleophil/Elektrophil – Diene – Olefine – Carbenium-Ion – geometrische Isomere – konjugierte Doppelbindungen – *cis/trans*-Isomerie (Alkene) – Polyene – *Z/E*-Isomere – Additionsreaktion – Hydrierung – Hydratisierung – *trans*-Addition – *cis*-Addition – Terpene – Isoprenoide – Polymerisation.

Aufgaben

1. Zeichnen Sie folgende Moleküle: 2-Methyl-1-buten, 3-Ethyl-2-penten, 1,3-Dimethylcyclohexen, 5-Methyl-1,4-hexadien!
2. Zeichnen und benennen Sie alle Isomere, die vom Kohlenwasserstoff mit der Summenformel C_5H_{10} denkbar sind!
3. Formulieren Sie die *cis/trans*-Isomere von 3-Hexen!
4. Von welcher der beiden Verbindungen 1-Chlorpropen und 1-Chlor-2-methylpropen sind *cis/trans*-Isomere möglich?
5. Warum lassen sich die *cis/trans*-Isomere des 2-Butens, nicht aber die Konformere des *n*-Butans isolieren?
6. Was entsteht bei der säurekatalysierten Addition von Wasser an a) Ethen, b) Propen und c) Cyclohexen?
7. Was entsteht bei der Hydrierung von Cyclohexen?
8. Welche Formel hat 1,3,5-Hexatrien? Sind seine Doppelbindungen konjugiert?
9. Was versteht man unter *Hydrierwärme*?

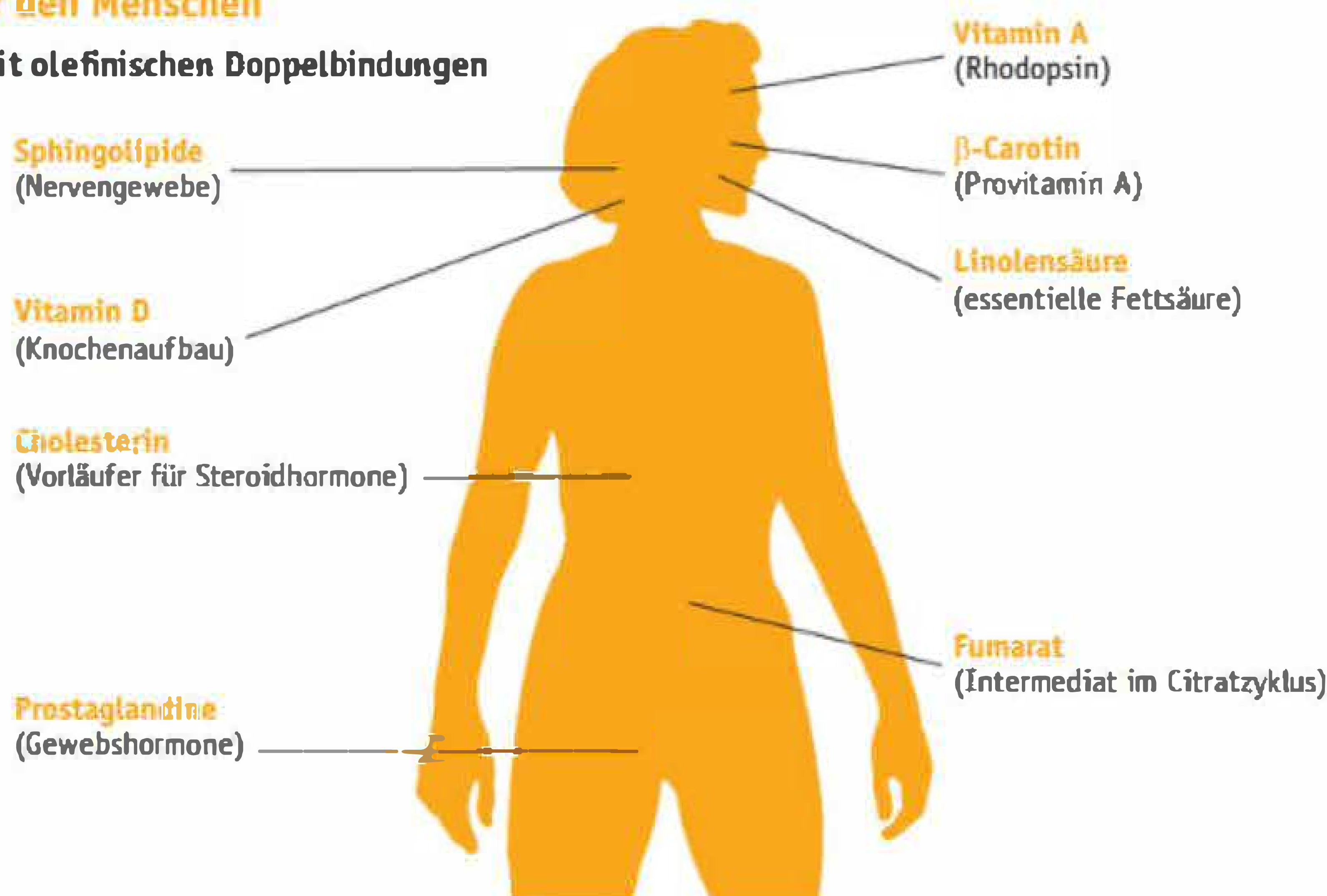
10. *Squalen* ist eine Biosynthese-Vorstufe der Steroide und wird aus Isopren aufgebaut. Wie viele Isopren-Einheiten enthält das abgebildete Squalen? Welche Summenformel hat Squalen? Markieren Sie in der Formel die enthaltenen *Isopren-Einheiten*! Beziffern Sie dazu die C-Atome der Isopren-Einheiten jeweils von 1 bis 4! Fällt Ihnen etwas auf?





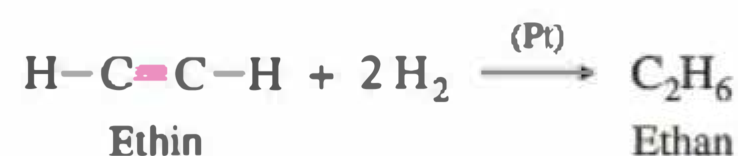
Bedeutung für den Menschen

Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen



11.6 Alkine

Alkine sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die als funktionelle Gruppe eine C≡C-Dreifachbindung enthalten. Dies wird im Namen der Verbindung durch die Endung „-in" dokumentiert. Der einfachste Vertreter ist das Ethin (Acetylen). Es folgen Propin, Butin usw., die allgemeine Summenformel der Alkine mit einer Dreifachbindung lautet C_nH_{2n-2}.



$$H-C\equiv C-H + 2\,H_2 \xrightarrow{(Pt)} C_2H_6$$

Ethin → Ethan

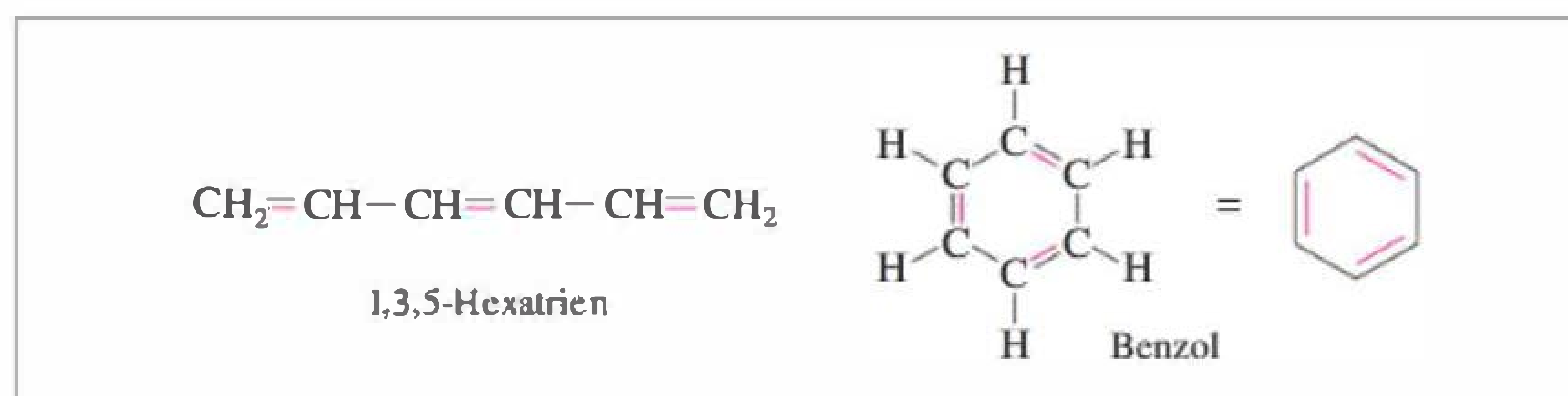
Die C≡C-Dreifachbindung setzt sich aus einer σ-Bindung und zwei π-Bindungen zusammen, die von den *sp*-hybridisierten C-Atomen ausgehen. Das Ethin ist linear gebaut. Alkine reagieren mit Elektrophilen ähnlich wie die Alkene im Zuge von Additions-Reaktionen, die zweifach erfolgen können, z. B. entsteht durch vollständige Hydrierung aus Ethin das Ethan. Ethin wird als Schweißgas genutzt, weil es beim Verbrennen mit reinem Sauerstoff Flammentemperaturen bis 3000 °C erzeugen kann. In der Natur gibt es nur wenige Beispiele für Verbindungen mit C≡C-Dreifachbindungen, einige gegen Krebs wirksame Naturstoffe sind bekannt.

11.7 Aromaten (Arene)

In der Chemie ist es zweckmäßig, die organischen Verbindungen in zwei große Klassen einzuteilen, in *aliphatische* und *aromatische* Verbindungen. Die Bezeichnungen aliphatisch (fettartig) und aromatisch (wohlriechend) haben allerdings ihre ursprüngliche Bedeutung eingebüßt. Aromaten leiten sich vom Benzol ab.

Benzol

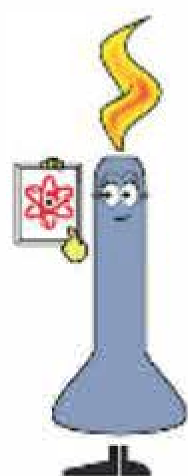
Benzol (Benzen, engl. *benzene*) ist seit 1825 bekannt, doch erst 1865 konnte *A. Kekulé* die richtige Formel vorschlagen. Benzol sieht wie ein cyclisches Hexatrien aus. Beim Vergleich der Hydrierwärmen von offenkettigem 1,3,5-Hexatrien und Benzol stellt man jedoch fest, dass Benzol wesentlich weniger Wärme freisetzt, als für die Hydrierung von drei Doppelbindungen zu erwarten wäre. Dies bedeutet, dass das Benzol energieärmer ist als das offenkettige Trien.



11.7.1 Molekülbau und Mesomerie des Benzols

Hückel-Regel

Hückel-Regel. Alle sechs C-Atome des Benzols sind sp^2-hybridisiert und liegen in einer Ebene. Die sechs einfach besetzten *p*-Orbitale dieser C-Atome stehen senkrecht zu dieser Ebene, überlappen und bilden π-Molekül-Orbitale, die mit insgesamt sechs Elektronen besetzt sind und zu einer völlig gleichmäßigen Elektronenverteilung oberhalb und unterhalb des Sechsringes führen (Abb. 11/5). Die in einem Ring delokalisierten π-Elektronen führen nach einer Regel von E. Hückel (Hückel-Regel) immer dann zu einem energiearmen Molekül mit aromatischen Eigenschaften, wenn sich $(4n + 2)$ π-Elektronen auf alle Ringatome verteilen können. Im Fall des Benzols ($n = 1$) sind dies sechs π-Elektronen.



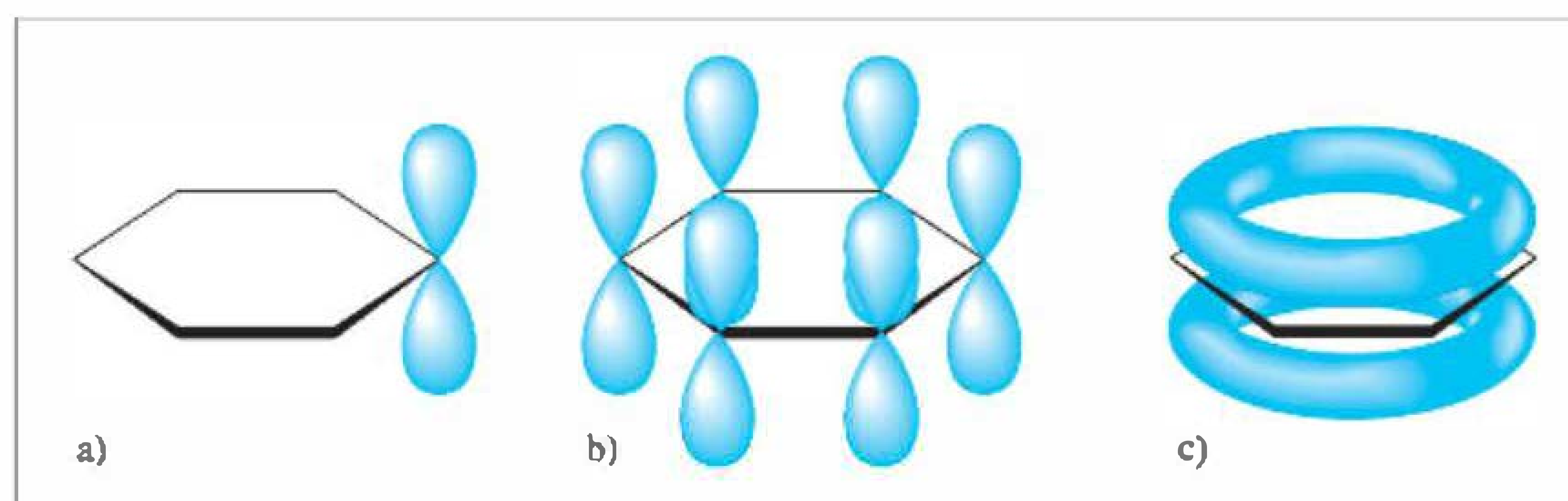


Abb. 11/5 Benzolring mit *p*-Orbital eines sp^2-C-Atoms (a) bzw. aller sechs sp^2-C-Atome (b) sowie mit den π-Molekül-Orbitalen (c), die aus den *p*-Orbitalen aller C-Atome gebildet werden.

! Ein Ringsystem ist aromatisch, wenn es durchgehend konjugierte Doppelbindungen und $(4n + 2)$ π-Elektronen enthält.

Mesomerie. Als Folge der Delokalisierung der π-Elektronen gibt es im Benzol keine Doppel- und Einfachbindungen mehr. Der Sechsring ist *symmetrisch* und alle C–C-Bindungen sind *gleich lang* (0,139 nm) und damit kürzer als C–C-Einfachbindungen (0,154 nm) und länger als normale C=C-Doppelbindungen (0,133 nm). Man erfasst die Besonderheit des Benzols, indem man zwei Formeln aufschreibt, die sich lediglich in der Verteilung der Doppelbindungen unterscheiden. Demnach sind beide nur unvollständige Beschreibungen

des tatsächlichen Bindungszustandes. Die Elektronenverteilung liegt *zwischen* dem, was die Formeln ausdrücken; dies wird durch den Pfeil markiert, der auf beiden Seiten eine Spitze hat und *kein* Gleichgewicht zwischen zwei existierenden Molekülarten ausdrückt. Oft wird der Einfachheit halber nur eine der Formeln gezeichnet. Eine ebenfalls gebräuchliche Schreibweise für das Benzol ist ein Sechsring mit einem Kreis in der Mitte. Ein Sechsring in der Skelettschreibweise ohne zusätzliche Angaben bildet das Cyclohexan ab.



Mesomerie

Man hat für Systeme mit delokalisierten π-Elektronen den Begriff „Mesomerie" bzw. „Resonanz" geprägt. Die Strukturformeln, die dies ausdrücken sollen, heißen mesomere Grenzformeln (= Resonanzstrukturen). Zur Mesomerie befähigte Systeme sind aufgrund von Besonderheiten ihrer Molekülorbitale energieärmer als Verbindungen, bei denen keine Mesomerie möglich ist. Aromaten nehmen durch die cyclische Konjugation dabei eine Sonderstellung ein. Der Energiebetrag, der das Benzol vom offenkettigen Trien unterscheidet, heißt *Mesomerieenergie* (= Resonanzenergie) und macht etwa 150 kJ/mol aus.



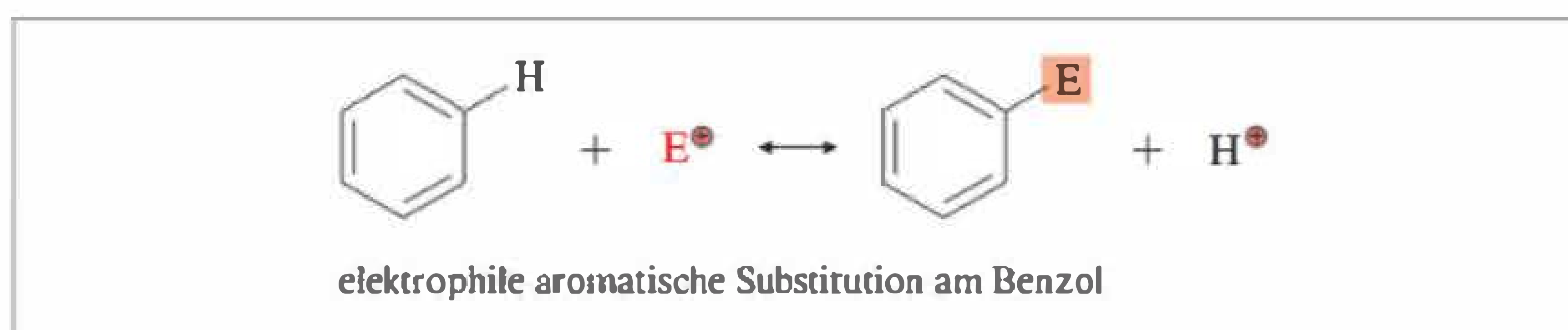
Benzol ist toxisch

Benzol (Sdp. 80,1 °C) wird bei der Kohle- und Erdölverarbeitung gewonnen. Es wurde früher häufig als Lösungs- und Reinigungsmittel verwendet. Seine Toxizität entfaltet es beim Einatmen der Dämpfe oder wenn es als Flüssigkeit auf die Haut gebracht wird. Durch Zusatz von Benzol (bis zu 3%) wird die Qualität von bleifreiem Benzin verbessert. Zigarettenrauch ist eine wichtige Benzolquelle. Dadurch werden nicht nur Raucher gefährdet, sondern auch Nichtraucher, die sich in belasteten Innenräumen aufhalten. Benzol ist krebserzeugend und wirkt auf das blutbildende System. Therapeutische Maßnahmen, eine chronische Benzolvergiftung aufzuheben, sind nicht bekannt.

11.7.2 Reaktionen des Benzols

elektrophile aromatische Substitution

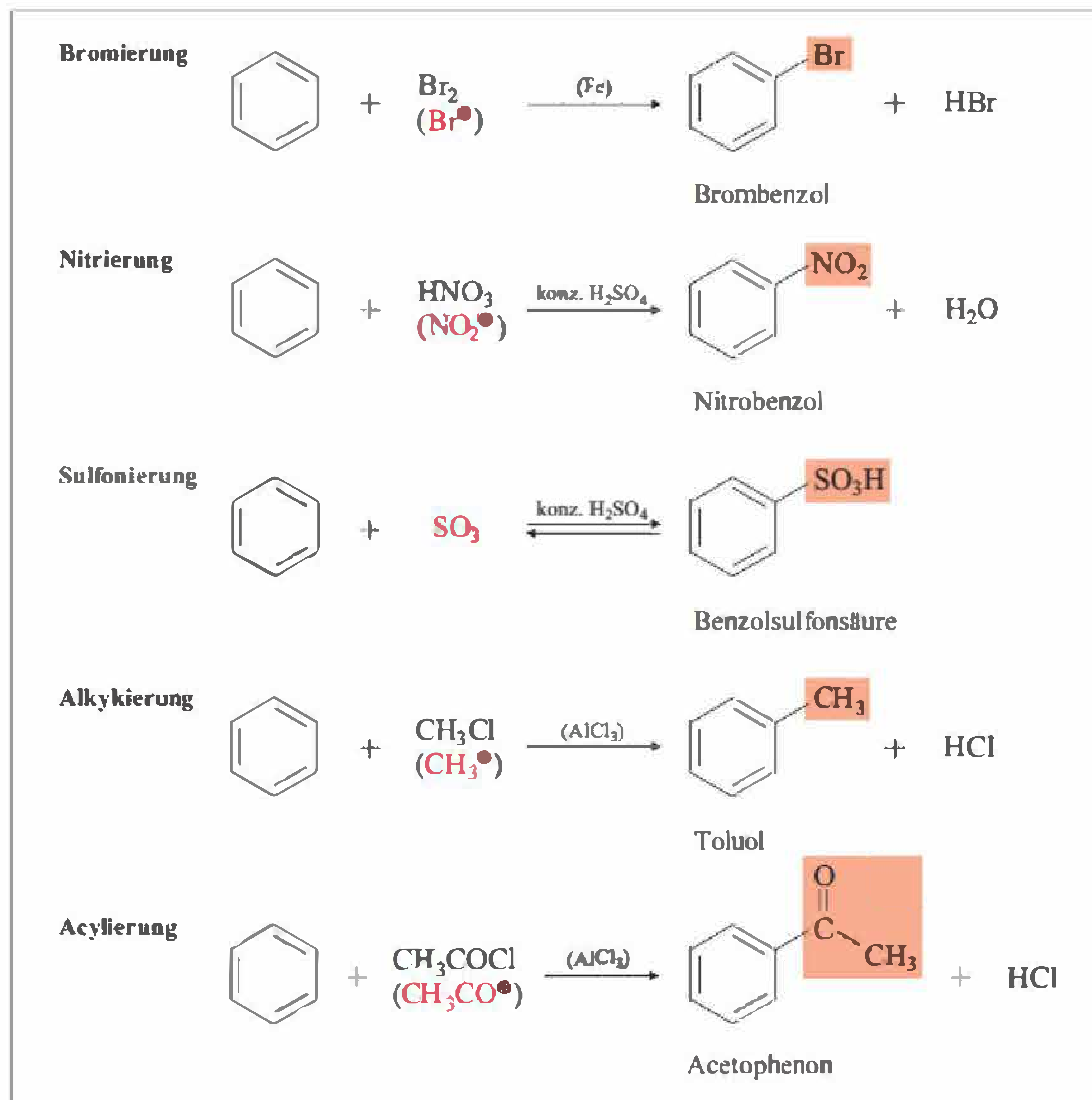
Die typische Reaktion der Aromaten ist die elektrophile aromatische Substitution. Ein H-Atom wird durch ein anderes Atom oder einen Rest ersetzt, dabei bleibt der aromatische Charakter des Ringes erhalten. Das angreifende Reagenz ist ein *Elektrophil* ($E^{\oplus}$), aus dem Aromaten wird ein *Proton* ($H^{\oplus}$) abgespalten.



elektrophile aromatische Substitution am Benzol

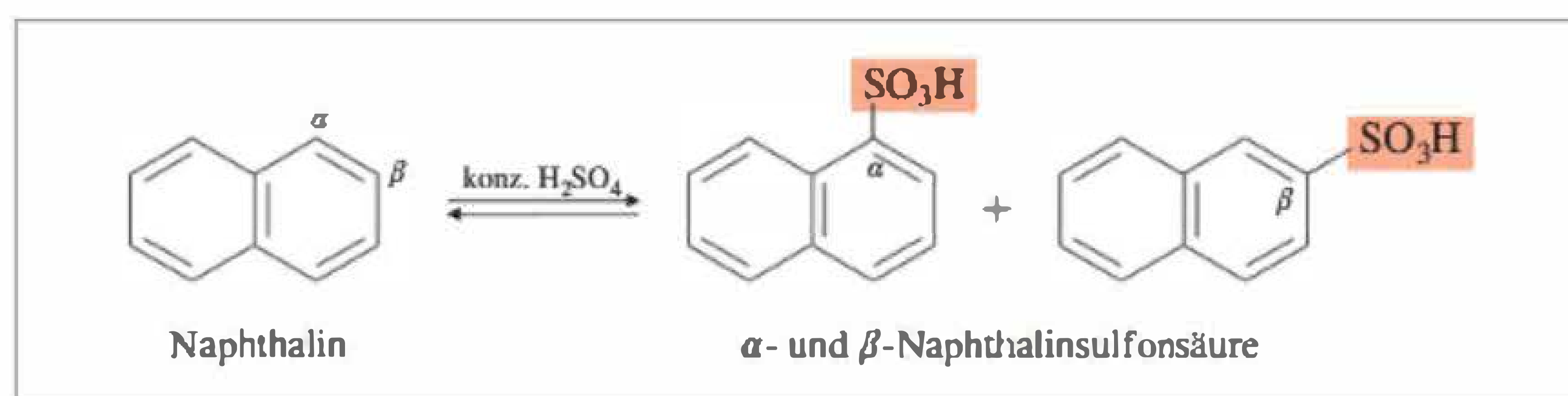
Sulfonierung

Auf diese Weise können ganz verschiedene Reste *(funktionelle Gruppen)* in das Benzol eingeführt werden, wie nachfolgende Beispiele zeigen. Das jeweils angreifende Elektrophil steht unter dem Reagenz in Klammern, zu seiner Freisetzung bedarf es in einigen Fällen der Hilfe eines Katalysators. Bei der Sulfonierung ist das Elektrophil SO_3 (Anhydrid der Schwefelsäure) neutral und übernimmt nach der Bindung an den Aromaten das abgespaltene Proton. Diese Reaktion ist im Gegensatz zu den anderen Beispielen *reversibel*. Sulfonsäuren sind Derivate der Schwefelsäure und wie diese stark sauer und wasserlöslich (☞ Kap. 17.3).



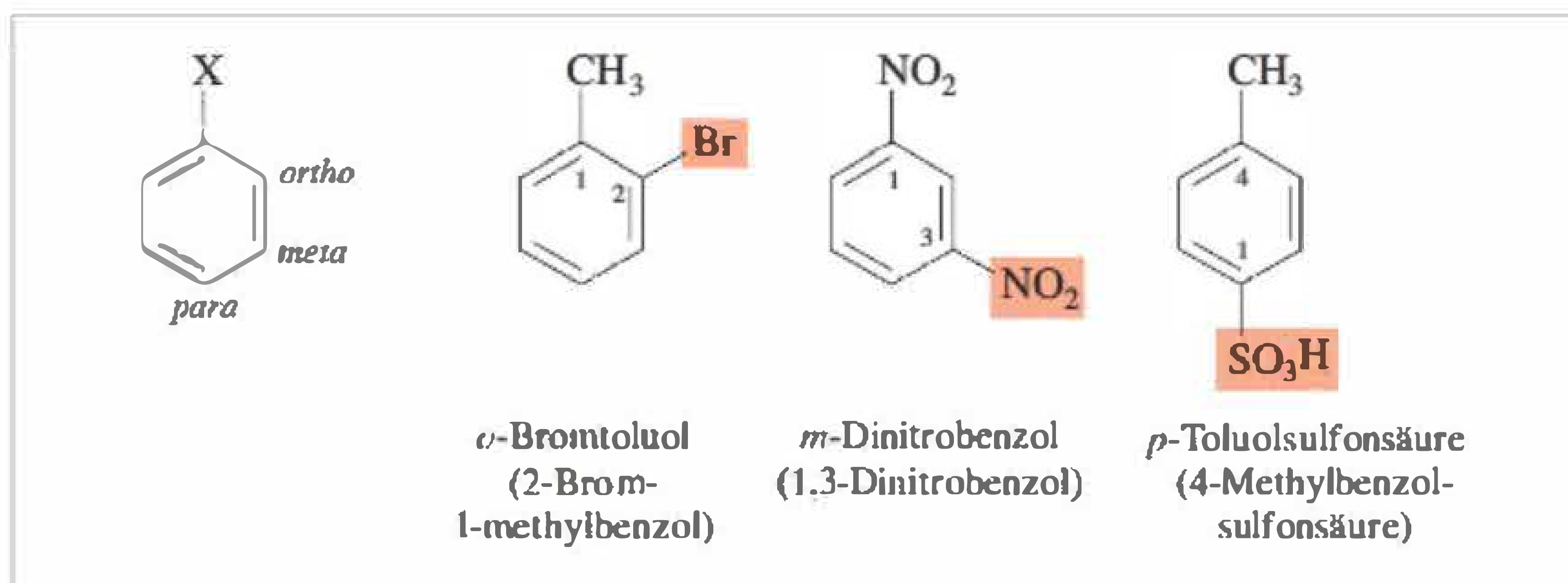
Naphthalin

Vom zweikernigen Aromat Naphthalin ausgehend entstehen bei der Sulfonierung Konstitutionsisomere (α- und β-Naphthalinsulfonsäure). Die Regioselektivität der Sulfonierung lässt sich durch die Temperatur steuern. Bei tieferen Temperaturen entsteht überwiegend das α-Derivat, das sich bei höheren Temperaturen in das β-Derivat umwandelt.



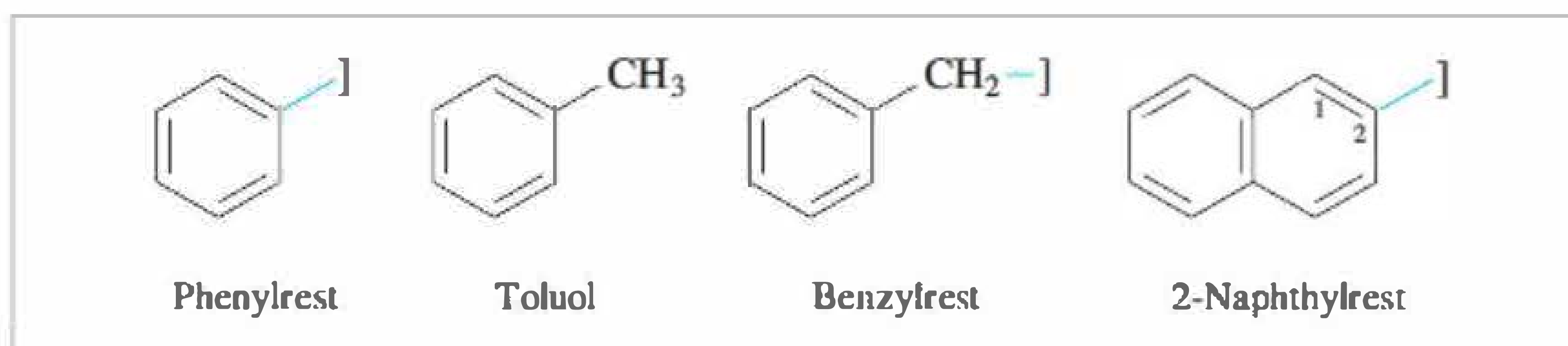
***ortho-, meta- und para-*Stellung**

Befindet sich schon ein Substituent am Benzolring, dann wird die Stellung des zweiten Substituenten relativ zum ersten als *ortho (o)*, *meta (m)* oder *para (p)* bezeichnet. Alternativ beziffert man die C-Atome im Ring, wobei man mit möglichst niedriger Ziffer zum zweiten Substituenten kommen muss.

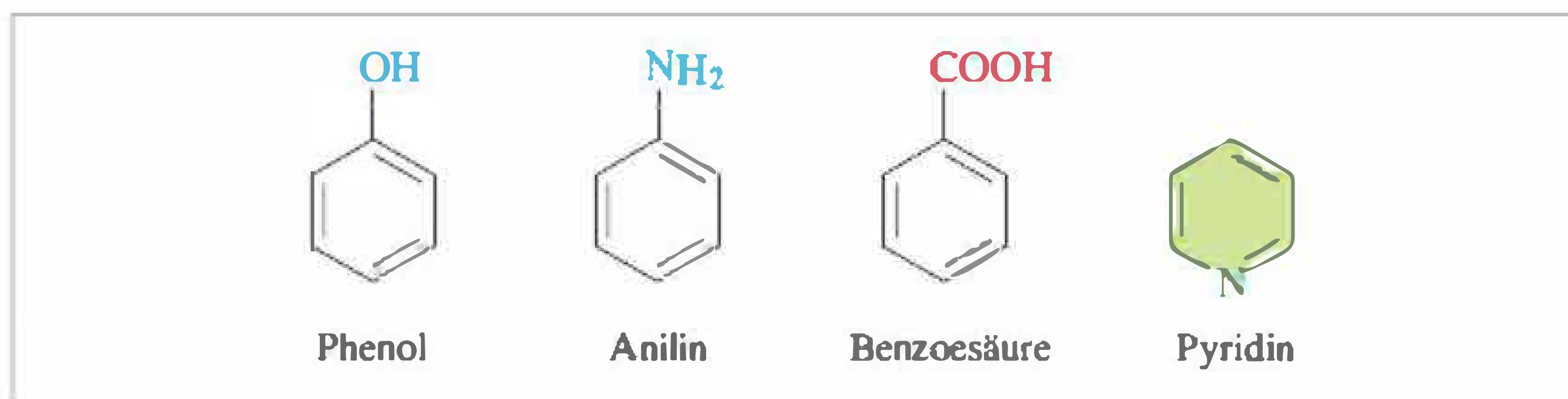


Phenylrest
Benzylrest

Wird der Benzolring selbst als Substituent aufgefasst, bezeichnet man die C_6H_5-Einheit als „Phenyl" bzw. aromatische Reste allgemein als „Arylreste". Geht man vom gemischten Kohlenwasserstoff *Toluol* aus, kann dieser auch an der aliphatischen Methylgruppe substituiert sein. Der entstehende Rest wird als Benzylrest bezeichnet.



Nachfolgend sind beispielhaft noch einige andere Benzolderivate aufgeführt. Es gibt auch aromatische Verbindungen, in denen ein oder mehr Ring-C-Atome durch Heteroatome (z. B. Stickstoff) ersetzt sind. Man spricht dann von aromatischen Heterocyclen (☞ Kap. 21).

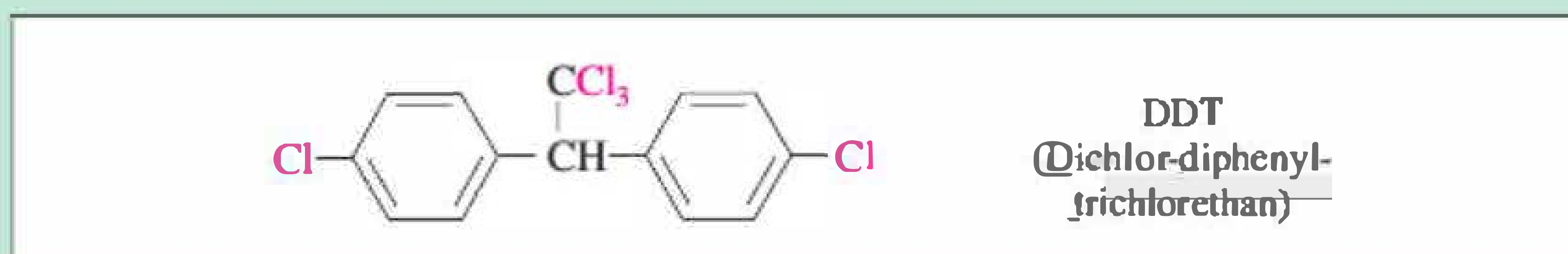




DDT

DDT, ein chlorierter Kohlenwasserstoff, der u. a. zwei Phenylringe enthält, ist ein wirksames Kontaktinsektizid und gehört damit zu den Pestiziden. Es wirkt auf den Menschen als Nervengift. Sein Einsatz ist in Deutschland untersagt, es wird aber für die Malariabekämpfung immer noch verwendet, weil es von Flugzeugen aus großflächig ausgebracht werden kann. DDT ist sehr lipophil und in der Umwelt äußerst stabil. Letzteres ist das Problem: DDT gelangt über verschiedene Nahrungsketten bis in das Fettgewebe des Menschen und reichert sich z. B. in der Muttermilch an. Die Halbwertszeit für den Abbau liegt bei mehr als 10 Jahren.

DDT



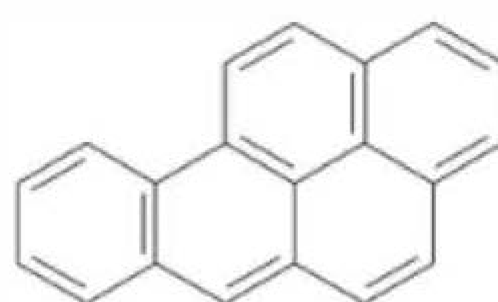


Benzol hat eine Sonderstellung

Der substituierte Benzolring kommt als Baustein in verschiedenen Biomolekülen und Arzneimitteln vor. Beim Menschen wird der aromatische Sechsring nicht eigenständig aufgebaut, sondern gelangt mit den essentiellen aromatischen Aminosäuren (z. B. Phenylalanin) über die Nahrung in den Körper. Lediglich die Östrogene, Steroidhormone mit einem substituierten Benzolring im Gerüst (☞ Kap. 13.1.4), entstehen im Körper aus Testosteron durch das Enzym *Aromatase*.

Benzpyren

Benzolringe können Träger bestimmter funktioneller Gruppen sein (wie z. B. im Adrenalin, Dopamin, Vitamin E) und werden dadurch rezeptorwirksam oder tragen durch hydrophobe Wechselwirkungen zwischen aromatischen Ringen zur Stabilisierung komplexer Proteinstrukturen bei. Benzolsulfonsäuren sind die Basis für die als Sulfonamide bezeichneten Chemotherapeutika. Benzpyren, ein pentacyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff, wirkt stark krebserregend (karzinogen). Man findet Benzpyren u. a. im Zigarettenrauch und in Autoabgasen.



Benzpyren

11.7.3 Einzelschritte der elektrophilen aromatischen Substitution

Bromierung

Den Mechanismus der *elektrophilen aromatischen Substitution* wollen wir am Beispiel der Bromierung in Gegenwart von Eisen genauer ansehen. Dabei sollen zwei Fragen beantwortet werden: Welche Rolle spielt das Eisen und warum findet am Aromaten eine Substitution und keine Addition statt? Die Reaktion läuft in mehreren Teilschritten ab.

Schritt 1: Bildung des eigentlichen Katalysators *Eisen(III)-bromid* durch Redoxreaktion von Eisen und Brom.



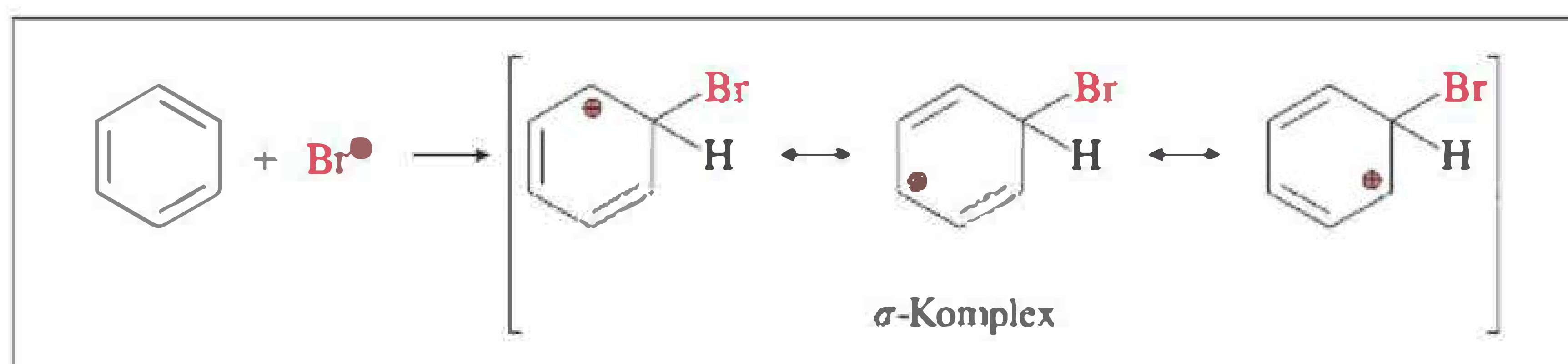
$$2\ Fe + 3\ Br_2 \longrightarrow 2\ FeBr_3$$

Schritt 2: Bildung des *Elektrophils* $Br^{\oplus}$ durch heterolytische Spaltung des Brom-Moleküls in Gegenwart von $FeBr_3$. $FeBr_3$ weist am Eisen eine Elektronenlücke auf (Lewis-Säure) und kann deshalb ein Nucleophil (in unserer Reaktion $Br^{\ominus}$) übernehmen.

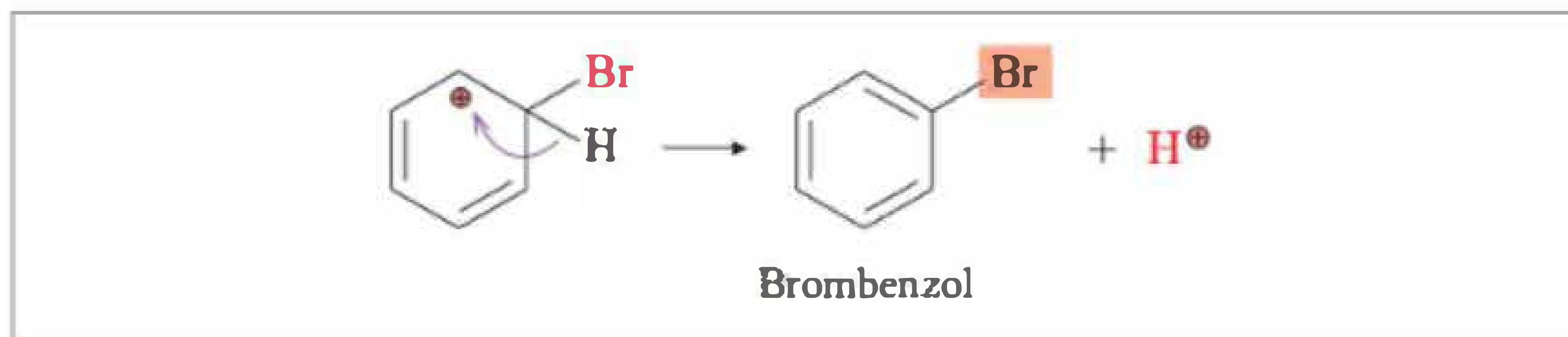


$$Br-Br + FeBr_3 \longrightarrow Br^{\oplus} + FeBr_4^{\ominus}$$

Schritt 3: Angriff des Elektrophils $Br^{\oplus}$ auf das π-System des Benzols und Ausbildung einer *σ-Bindung* mit einem Ring-C-Atom unter Aufhebung der Aromatizität. Das entstehende Kation wird als *σ-Komplex* bezeichnet und ist mesomeriestabilisiert, d. h., die positive Ladung ist auf die übrigen fünf Ring-C-Atome wie angegeben verteilt. Der *σ-Komplex* ist bei dieser Reaktion eine nachweisbare *Zwischenstufe*.



Schritt 4: Abspaltung eines Protons vom einzigen tetraedrischen C-Atom im σ-Komplex unter Rückbildung des aromatischen Systems. Damit ist das H-Atom der Ausgangsverbindung durch ein Br-Atom substituiert worden.



Die Elektronen der C–H-Bindung im σ-Komplex werden gebraucht, um den Aromaten zurückzubilden. Dieser Teilschritt verläuft unter erheblichem Energiegewinn und ist deshalb gegenüber dem nucleophilen Angriff eines $Br^{\ominus}$ auf den σ-Komplex bevorzugt.

Schritt 5: Freisetzung von *Bromwasserstoff*, Rückbildung des Katalysators:



$$H^{\oplus} + FeBr_4^{\ominus} \longrightarrow HBr + FeBr_3$$

Vergleich mit der Brom-Addition. Im Verlauf der Bromierung entsteht HBr, eine starke Säure, die sich in Wasser gelöst durch pH-Messung und Titration nachweisen lässt. Dadurch kann man die aromatische *Substitution* von der Brom-*Addition* an ein Alken experimentell unterscheiden. Üblicherweise verläuft die Substitution langsamer, d. h., die Reaktionslösung muss erwärmt werden.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
Aromaten – Mesomerie – Hückel-Regel – elektrophile aromatische Substitution – Elektrophil – Katalysator – Sulfonierung – Alkylierung – *ortho*-, *meta*-, *para*-Stellung – Phenyl- und Benzylrest – Naphthalin.

Aufgaben

1. Ordnen Sie folgende Verbindungen nach ihrem *Energieinhalt*:
   a) Hexatrien mit konjugierten Doppelbindungen, b) Decatrien mit isolierten Doppelbindungen, c) Benzol. Begründen Sie die Reihenfolge!
2. Ist die Verbrennungswärme (ΔH^0) von Hexatrien oder Benzol größer? Begründen Sie Ihre Antwort!
3. Zeichnen Sie *Cyclooctatetraen*! Sind die Doppelbindungen konjugiert? Ist die Verbindung aromatisch? Ist das Ringsystem planar wie beim Beuzol? Begründen Sie Ihre Antworten!
4. Ist *Cyclopentadien* ein Aromat? Begründen Sie Ihre Antwort!
5. Zeichnen Sie die Formel aller möglichen Konstitutionsisomere von a) 1-Brom-4-Chlorbenzol, b) Xylol (= Dimethylbenzol)!
6. Wie kann man die Brom-Addition an ein Alken von der Brom-Substitution am Aromaten anhand der Reaktionsprodukte unterscheiden?
7. Welche Formel haben
   a) 2,4-Dinitro-fluorbenzol
   b) 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT)
   c) Benzylchlorid
   d) Vinylbenzol (= Styrol)?
8. Welchen *Substitutionstyp* haben die Benzolringe im DDT? Welches Problem besteht bei seinem Einsatz?
9. Bei der elektrophilen aromatischen Substitution wird als Zwischenstufe ein *σ-Komplex* gebildet. Ist er energiereicher oder energieärmer als das Ausgangsprodukt?
10. Wie verhält sich Benzol, wenn Sie es mit Wasser vermischen?

KAPITEL

12 Kinetik chemischer Reaktionen

Orientierung

Wer mit dem Auto ein entferntes Ziel erreichen will, muss vor Antritt der Fahrt zunächst überprüfen, ob genügend Treibstoff (Energie) im Tank ist. Als Zweites interessiert, wie schnell sich das Ziel erreichen lässt, d. h., mit welcher Geschwindigkeit und auf welcher Strecke man fahren muss. Während sich die Treibstofffrage rasch und eindeutig kalkulieren lässt (z. B. 6,5 L/100 km), hängt die Geschwindigkeit von mehreren Faktoren ab: Wie schnell kann das Auto überhaupt fahren? Gibt es auf der Strecke Umleitungen oder gar einen Stau? Ist letzteres der Fall, kann noch so viel Treibstoff im Tank sein, die Geschwindigkeit geht gegen null und es dauert lange, bis man ankommt.

Das Zusammenspiel von Energie und Geschwindigkeit gilt auch für chemische Reaktionen. Der Weg der Edukte zu den Produkten, dem Ziel, muss energetisch möglich sein und die Stoffumwandlung sollte mit angemessener Geschwindigkeit ablaufen. Während die Energie einer Reaktion unter Standardbedingungen eine feste Größe ist, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von verschiedenen Faktoren ab und lässt sich beeinflussen.

Auch Arzneimittel unterliegen diesem Zusammenspiel. Sie sollten möglichst optimal an bestimmte Rezeptoren/Enzyme binden und dabei nur die gewünschte Wirkung auslösen *(Pharmakodynamik)*. Das reicht aber nicht aus. Der Patient, der ein Arzneimittel einnimmt, möchte wissen, nach welcher Zeit die Wirkung eintritt, wie lange sie anhält und in welcher Zeit das Arzneimittel ohne Nach- und Nebenwirkungen abgebaut und wieder ausgeschieden wird *(Pharmakokinetik)*.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:
- Welche Gesetze gelten für die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen?
- Welche äußeren Faktoren beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit?
- Wie kann man von der Geschwindigkeit auf den Mechanismus einer chemischen Reaktion schließen?
- Warum laufen manche Reaktionen, die energetisch möglich sind, nicht ab?
- Warum sind Enzyme für biochemische Reaktionen von so großer Bedeutung?

12.1 Von der Thermodynamik zur Kinetik

Die Frage, ob eine chemische Reaktion überhaupt ablaufen kann, ergibt sich aus ihren Energiedaten. Die Beschreibung von Energieänderungen bei chemischen Reaktionen bezeichnet man als **Thermodynamik** (☞ Kap. 6.4). Reaktionen, bei denen Energie frei wird, ($\Delta G < 0$) laufen freiwillig ab. Die Thermodynamik kann keine Auskunft darüber geben, wie schnell und auf welchem Weg eine chemische Reaktion abläuft. Hierzu benötigt man Angaben zur **chemischen Kinetik**. Sie beschreibt den genauen zeitlichen Reaktionsablauf auf molekularer Ebene. Hier interessiert u. a., wie sich die Konzentration der Edukte und der Produkte zeitabhängig verändert, ob und welche Zwischenprodukte durchlaufen werden und welche Faktoren den Reaktionsablauf beeinflussen.

chemische Kinetik

Die detaillierte Beschreibung, wie und auf welchem Weg eine Reaktion genau abläuft, führt zum **Reaktionsmechanismus**. Er beschreibt u. a., wann welche chemischen Bindungen in den Edukten gelöst und bei der Produktbildung neu geknüpft werden und wie die Reaktionspartner räumlich zueinander angeordnet sein müssen, damit die Stoffumwandlung eintritt. Mit Hilfe kinetischer Untersuchungen erhält man eine Vorstellung über den Reaktionsablauf. Ob der reale Ablauf diesen Vorstellungen dann entspricht, lässt sich mit Gewissheit nicht sagen. Gerade an dieser Stelle stößt man an die Grenzen der Naturerkenntnis.

Reaktionsmechanismus

Nehmen wir als Beispiel nochmals die *Knallgasreaktion* ($2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$). In ihr steckt viel Energie ($\Delta G^0 = -237$ kJ/mol, ☞ Kap. 9.13), sie läuft also freiwillig ab. Mischt man

die Gase Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 2 : 1 z.B. in einem Luftballon, so erfolgt keine Reaktion. Der Ballon schwebt im Raum, weil er durch den Wasserstoffanteil leichter als Luft ist. Der Reaktion geht es wie einem Auto im Stau: Obwohl genügend Energie im System steckt, geht es nicht voran. Sobald man das System jedoch mit einem Streichholz zündet, explodiert der Luftballon mit einem lauten Knall. Was ist passiert?

Der Blick auf die Edukte und das Produkt zeigt, dass Wasserstoff- und Sauerstoff-Moleküle miteinander unter Aufbrechen und Neubildung von kovalenten Bindungen zu Wasser reagieren. Dazu müssen Wasserstoff- und Sauerstoff-Moleküle in geeigneter Weise zusammenstoßen. Um die Reaktion zu starten, reicht die Bewegungsenergie (kinetische Energie) der Moleküle bei Raumtemperatur nicht aus. Durch die Hitze des Streichholzes wird die Bewegungsenergie einzelner Moleküle drastisch erhöht, diese reagieren jetzt erfolgreich. Dabei wird viel Energie frei, die die Umgebung „aufheizt". Die Reaktion breitet sich sehr rasch aus, es kommt zur Explosion. Die Schlussfolgerung lautet: Das System bedurfte einer **Aktivierung**.

Aktivierung

12.2 Reaktionsgeschwindigkeit

12.2.1 Geschwindigkeitsgesetz und Reaktionsordnung

Reaktionsgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit einer Reaktion definiert sich über die Konzentrationsänderungen der beteiligten Reaktionspartner in einem bestimmten Zeitintervall (dt). Für die Reaktion $A \longrightarrow B$ z.B. ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit (abgekürzt v oder RG) aus der Abnahme der Konzentration des Ausgangsstoffes A ($= -d[A]$) oder aus der Zunahme der Konzentration von B ($= d[B]$) pro Zeiteinheit (dt). Die Abnahme der Konzentration drückt ein negatives, die Zunahme ein positives Vorzeichen aus.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{bzw.} \quad v = \frac{d[B]}{dt} \; (\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1})$$

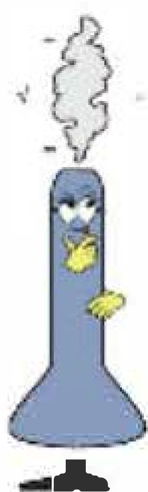
Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in der Regel von den Konzentrationen der beteiligten Reaktionspartner ab, d. h., wenn mehr Moleküle da sind, kommt es häufiger zu Zusammenstößen, die zur Reaktion führen. Dies wird mathematisch im Geschwindigkeitsgesetz erfasst. Für die genannte Reaktion lautet es $v = k\,[A]$.

Geschwindigkeitskonstante

Der Proportionalitätsfaktor k heißt Geschwindigkeitskonstante und ist für eine bestimmte Reaktion bei einer bestimmten Temperatur charakteristisch. Die exakte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der beteiligten Stoffe *muss experimentell bestimmt werden.*



Die Geschwindigkeitskonstante k hängt von der Temperatur ab und charakterisiert eine Reaktion. Je kleiner der Wert für k ist, desto langsamer verläuft die Reaktion.



Bei einer Reaktion vom Typ $A + B \longrightarrow C + D$ sei die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt der Konzentrationen beider Edukte proportional. Aus dem Geschwindigkeitsgesetz kann man ableiten, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit vervierfacht, wenn man die Konzentrationen von A und B verdoppelt. Für eine Reaktion vom Typ $2\,A + B \longrightarrow C + 2\,D$ kann sich z.B. der zweite Ausdruck ergeben. Das allgemeine Zeitgesetz für eine Reaktion $x\,A + y\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$ liefert der dritte Ausdruck.

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \qquad v = k \cdot [A]^2 \cdot [B] \qquad v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$$

Hier ist anzumerken, dass das Geschwindigkeitsgesetz nicht zwingend aus der Reaktionsgleichung folgt, d.h., die Exponenten im Geschwindigkeitsgesetz müssen in jedem Einzelfall experimentell bestimmt werden und dabei ergeben sich nicht immer ganze Zahlen. Das bedeutet, dass der wirkliche Reaktionsablauf häufig viel komplexer ist, als es die Reaktionsgleichung allein erwarten lässt.

Reaktionsordnung

Reaktionsordnung. Die Summe der Exponenten aus dem Geschwindigkeitsgesetz führt zur *Reaktionsordnung*. Im ersten Beispiel ($A \longrightarrow B$) liegt eine Reaktion *erster Ordnung* vor, weil der Exponent 1 ist. Im *zweiten Beispiel* ist die Reaktion zweiter Ordnung, weil die Summe der Exponenten 2 ergibt, usw. Betrachtet man im zweiten Beispiel nur den Exponenten der Komponente A, so kann man auch davon sprechen, dass die Reaktion hinsichtlich A erster Ordnung ist. In der Regel wendet man den Begriff der Reaktionsordnung nur auf Reaktionen an, bei denen ganze Zahlen als Exponenten auftreten. Interessanterweise gibt es auch Beispiele für Reaktionen *nullter Ordnung* und - wie schon erwähnt wurde – die Reaktionsordnung muss nicht zwangsläufig ganzzahlig sein.

Reaktion nullter Ordnung

Bei Reaktionen nullter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des Eduktes A. Trägt man die Konzentration von A gegen die Zeit t auf, erhält man eine Gerade (Abb. 12/1). Die Steigung der Geraden führt zur Geschwindigkeitskonstanten k (Einheit: $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$). Reaktionen dieses Typs sind vergleichsweise selten. Man findet sie unter bestimmten Bedingungen bei enzymatischen Reaktionen und spricht dann von Reaktionen *pseudonullter Ordnung*. Ein Beispiel dafür ist der Ethanolabbau im menschlichen Körper. Man weiß, dass pro Stunde 0,15 Promille abgebaut werden. Sobald man die Blutalkoholkonzentration gemessen hat, kann man z.B. ausrechnen, wie hoch diese zwei Stunden vorher war oder wie hoch sie zwei Stunden später sein wird.

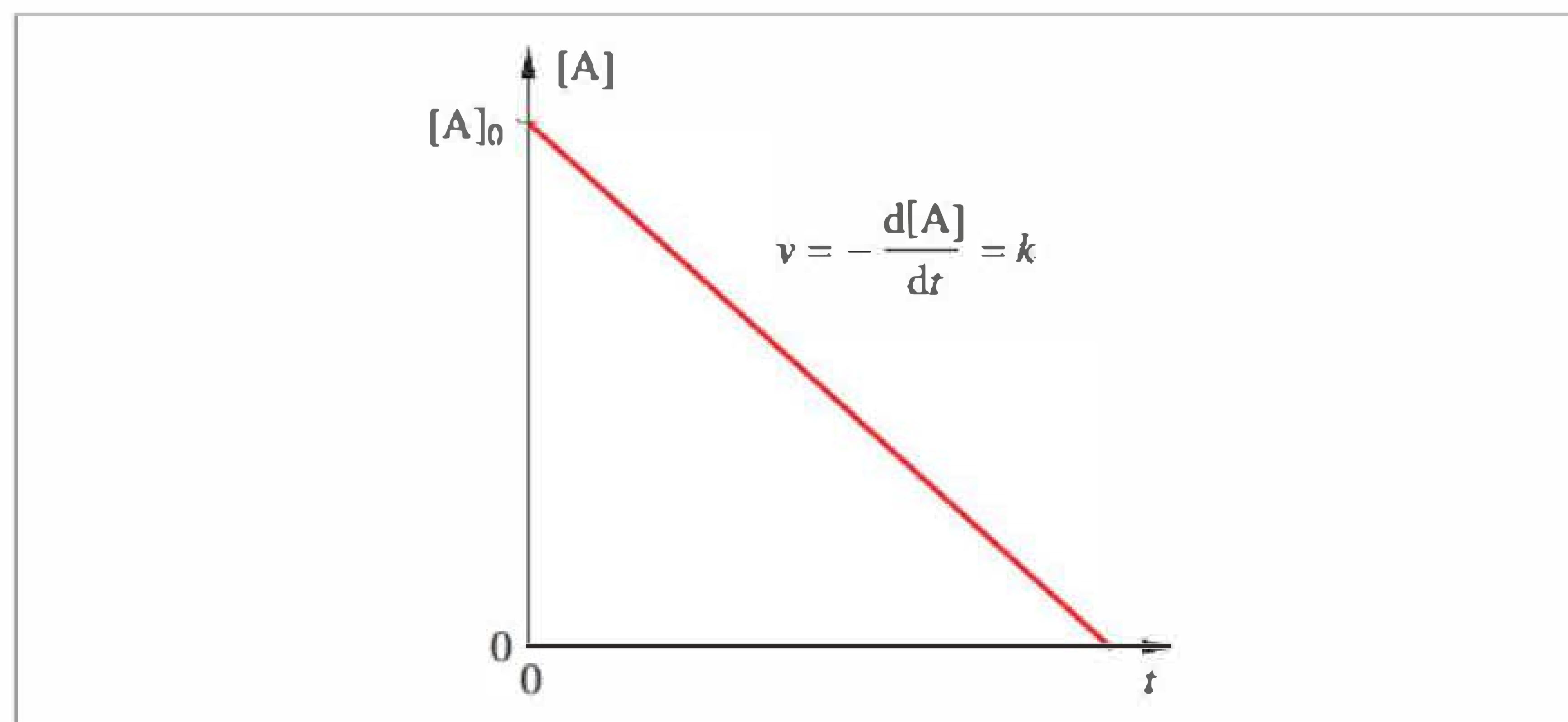


Abb. 12/1 Graphische Darstellung (Konzentration gegen Zeit) einer Reaktion nullter Ordnung. $[A]$ = Konzentration von A in mol/L; $[A]_0$ = Anfangskonzentration von A; t = Zeit in Sekunden (s).

Reaktion erster Ordnung

Sehr viel häufiger sind Reaktionen erster Ordnung, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Eduktes A abhängt. Trägt man hier die Konzentration von A gegen die Zeit t auf, so erhält man eine Kurve, die eine exponentielle Abnahme von [A] erkennen lässt (Abb. 12/2). Das klassische Beispiel hierfür ist der radioaktive Zerfall. Hier wie in anderen Fällen interessiert insbesondere die Frage, wie lange es dauert, bis die Konzentration von A auf die Hälfte der Ausgangkonzentration $[A]_0$ abgesunken ist. Diese sogenannte Halbwertszeit $t_{1/2}$ kann man aus dem Geschwindigkeitsgesetz durch Integration der Gleichung und Anwendung des natürlichen Logarithmus (ln) ausrechnen. Sobald die Geschwindigkeitskonstante k (Einheit: s^{-1}) für einen Abbau oder Zerfall experimentell bestimmt worden ist, ergibt sich für die Halbwertszeit ein *konstanter Wert*, der nicht mehr von der Konzentration von A abhängt.

Halbwertszeit

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A], \quad \text{daraus durch mathematische Umformung:} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k}$$

! Eine **Reaktion** erster Ordnung hat eine **konstante Halbwertszeit** ($t_{1/2}$). Es ist diejenige Zeit, in der die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Moleküle (beim Kernzerfall: Atome) reagiert hat.

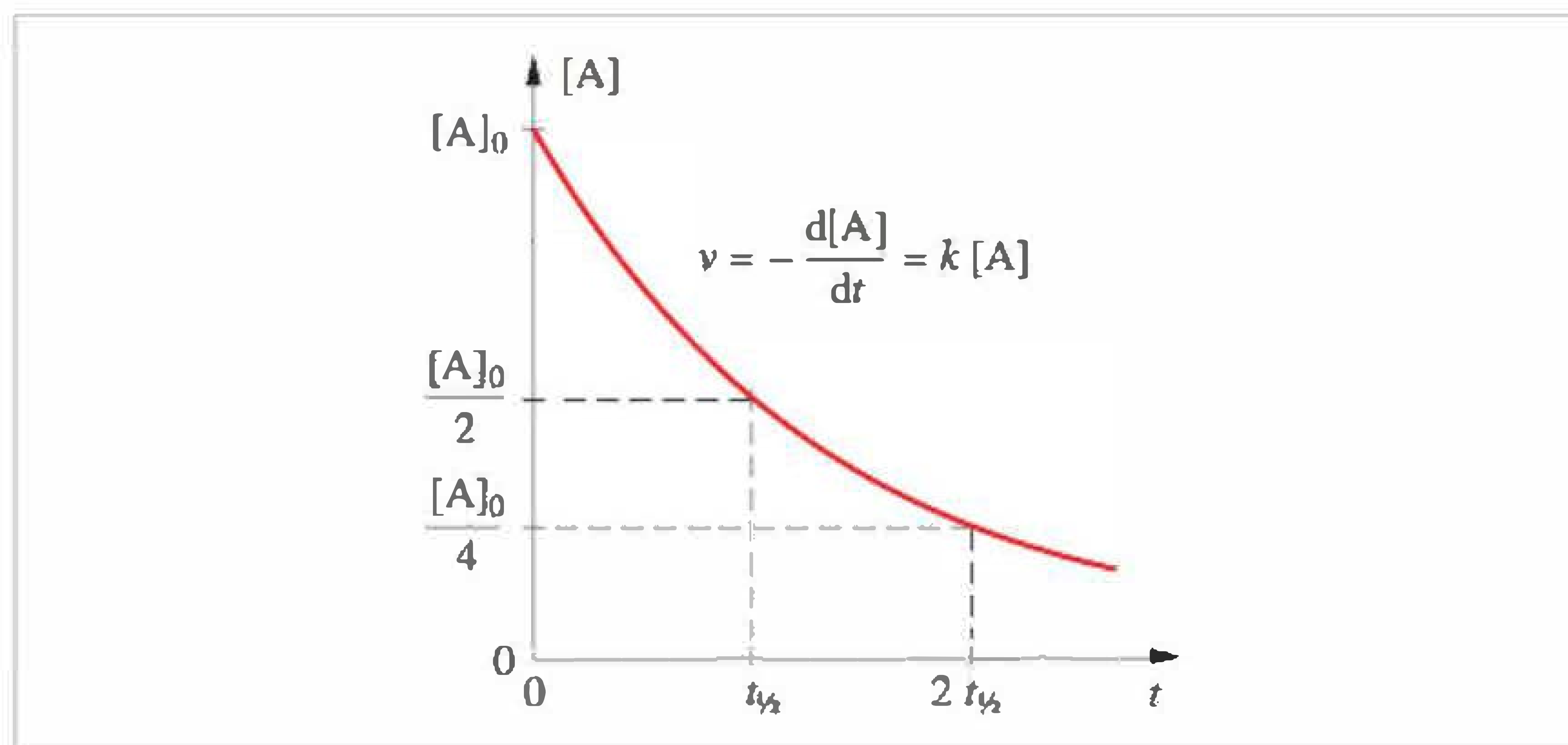


Abb. 12/2 Graphische Darstellung (Konzentration gegen Zeit) einer Reaktion erster Ordnung. Die erste und die darauf folgende Halbwertszeit sind markiert.

Reaktion zweiter Ordnung

Reaktionen zweiter Ordnung vom Typ A + B ⟶ Produkte kommen vergleichsweise häufig vor. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Konzentration beider Edukte ab ($v = k \cdot [A] \cdot [B]$). Die experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k (Einheit: $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) und die mathematische Behandlung des Geschwindigkeitsgesetzes sind deutlich komplizierter als in den ersten beiden Fällen. Wir verzichten hier darauf.

12.2.2 Molekularität von Reaktionen

Elementarreaktion

Schon weiter oben wurde das Bild geprägt, dass Moleküle oder Atome unter bestimmten Bedingungen zusammenstoßen müssen, damit es zu einer chemischen Reaktion kommt. Aber nur selten verläuft eine Reaktion mechanistisch so, wie es einem die Reaktionsgleichung vermittelt. Meist erfolgt die Umwandlung der Edukte in die Produkte in einer Reihe von Schritten, den so genannten Elementarreaktionen. Dabei können auch Zwischenprodukte auftreten, die z. T. sehr kurzlebig sind.

geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Molekularität

Ein Beispiel dafür ist die Reaktion vom Typ A + B ⟶ Produkte. Findet man hierfür ein Zeitgesetz erster Ordnung, darf dies nicht überraschen. Es kann z.B. sein, dass aus Edukt A sehr langsam eine Zwischenstufe A* entsteht und erst diese dann sehr schnell mit B zu den Produkten reagiert. Dies bedeutet in der Praxis, dass der langsamste Schritt einer Reaktionskette die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion bestimmt. Man spricht davon, dass es in der Reaktionskette einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gibt.

Die Molekularität einer Reaktion definiert sich durch die Anzahl der Teilchen (Atome, Moleküle), die an einer Elementarreaktion beteiligt sind. Die meisten Elementarreaktionen sind unimolekular oder bimolekular. Ein Reaktionsschritt ist unimolekular, wenn nur ein Teilchen am Reaktionsgeschehen beteiligt ist. In der Regel liegt dann auch eine Reaktion erster Ordnung vor. Bimolekular ist das Reaktionsgeschehen, wenn zwei Teilchen am Prozess beteiligt sind. Die Teilchen können dabei gleich oder verschieden sein. Welche Reaktionsordnung aufgrund kinetischer Messungen daraus folgt, muss völlig offen bleiben. Die *Molekularität* einer Reaktion, die sich aus mechanistischen Überlegungen ergibt, darf also nicht mit der *Reaktionsordnung* vermischt oder verwechselt werden.

12.2.3 Temperaturabhängigkeit

Aktivierungsenergie

Aktivierungsenergie. Die Geschwindigkeitskonstante k und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit sind temperaturabhängig. Höhere Temperaturen *beschleunigen* eine Reaktion, weil die kinetische Energie der Moleküle zunimmt. Nur diejenigen Teilchen, die einen bestimmten Mehrbetrag an Energie besitzen, können reagieren. Normalerweise verfügt nur ein Bruchteil aller Moleküle über diesen Mehrbetrag. Diesen Energiemehrbetrag bezeichnet man als **Aktivierungsenergie** (Abb. 12/3). Je größer die Aktivierungsenergie bei

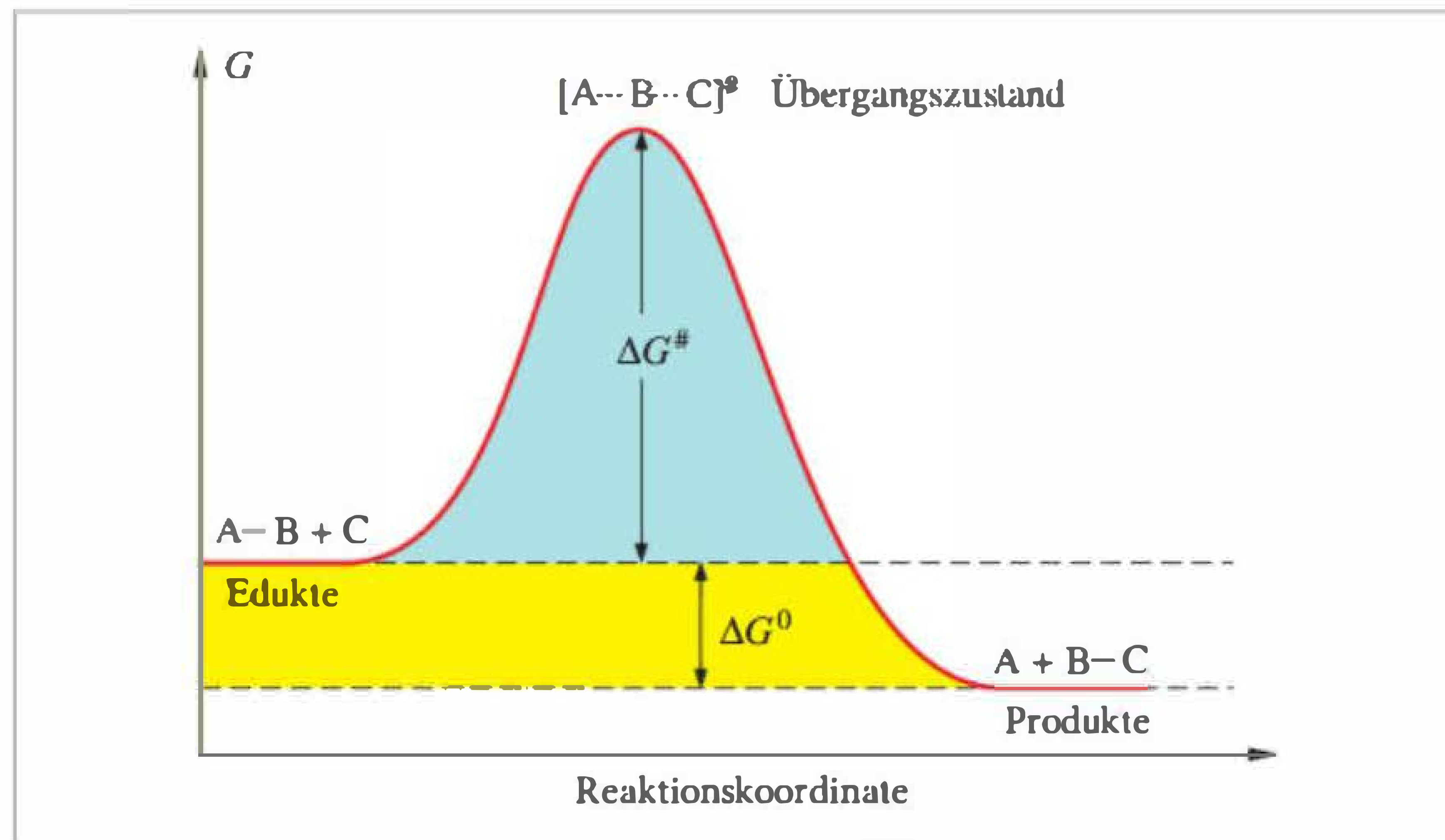


Abb. 12/3 Energiediagramm der Reaktion A–B + C ⟶ A + B–C ($\Delta G^{\#}$ = Gibbs-Aktivierungsenergie, ΔG^0 = Gibbs-Reaktionsenergie).

einer Reaktion ist, desto langsamer verläuft sie. Eine Erfahrungsregel lautet, dass eine Temperaturerhöhung um 10 °C eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2–4 bewirkt (RGT-Regel; Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel). Deswegen suchen Insekten und Reptilien gerne sonnige Plätze auf, um den Stoffwechsel anzukurbeln. Sie können ihre Körperwärme nicht von innen regulieren.

! Als Aktivierungsenergie bezeichnet man den Energiebetrag, den man einem Reaktionsgemisch hinzufügen muss, damit die vorgesehene Reaktion abläuft.

Arrhenius-Gleichung

Die empirisch gefundene Arrhenius-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante k, Aktivierungsenergie E_a und der absoluten Temperatur T. A ist hier eine reaktionsspezifische Konstante, R die allgemeine Gaskonstante. Der Exponent ($-E_a/RT$) entspricht dem Anteil der Teilchen, deren Energie größer ist als die Aktivierungsenergie. E_a ist eine Enthalpiegröße (☞ Kap. 6.4.2).

$$k = \mathrm{A} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \text{(Arrhenius-Gleichung)}$$

Energiediagramm

Energiediagramm. Abbildung 12/3 zeigt das *Energiediagramm* (oder Energieprofil) einer Reaktion. Aufgetragen ist Gibbs-Energie G gegen die so genannte *Reaktionskoordinate*, die ein Maß für das Fortschreiten einer Reaktion ist. Dem Energiediagramm kann man wertvolle Informationen über die Reaktion entnehmen. Betrachtet man z.B. die Energiedifferenz zwischen den Edukten und Produkten, so sieht man, dass obige Beispielreaktion exergon ist ($\Delta G^0 < 0$). Diese Aussage betrifft die *Thermodynamik* der Reaktion, der Bereich ist gelb unterlegt.

Übergangszustand

Ferner sieht man, dass die Edukte nicht direkt in die Produkte übergehen, sondern dass erst ein energiereicherer Übergangszustand (ÜZ) durchlaufen wird. Um diesen zu erreichen, muss zunächst Energie aufgewandt werden.

Gibbs-Aktivierungsenergie $\Delta G^{\#}$ setzt sich aus einem Enthalpieanteil ($\Delta H^{\#} = E_a$) und einem Entropieanteil ($\Delta S^{\#}$) zusammen, ist also umfassender als der Wert von E_a in der Arrhenius-Gleichung.

Der Übergangszustand ÜZ beschreibt kein isolierbares Molekül, sondern einen aktivierten Molekülkomplex, in dem die A–B-Bindung schon etwas geschwächt und die B–C-Bindung partiell vorgebildet wurde. Der ÜZ wird in eckigen Klammern angegeben und mit

dem Zeichen „#“ gekennzeichnet. Alle Angaben, die die Aktivierungsenergie und mögliche Übergangszustände betreffen, gehören zur *chemischen Kinetik*, dieser Bereich ist in Abbildung 12/3 blaugrün markiert.

Das Energiediagramm verdeutlicht auch, warum eine exergone Reaktion nicht zwangsläufig spontan verläuft. Wenn die Gibbs-Aktivierungsenergie zu hoch ist, läuft die Reaktion gar nicht oder sehr langsam ab. Die Reaktion steckt bildlich gesprochen im „Stau“. Dies haben wir bei der Knallgasreaktion kennen gelernt und dies gilt für viele Reaktionen unter Beteiligung organischer Moleküle, d.h. immer dann, wenn kovalente Bindungen gelöst werden müssen, bevor neue entstehen können.

Kinetische Kontrolle

Kinetische Kontrolle. Auf einen anderen Zusammenhang soll Abbildung 12/4 hinweisen. Die Reaktion A ⟶ B verläuft über einen ÜZ mit einer bestimmten Aktivierungsenergie. Die Reaktion insgesamt ist schwach exergon (Abb. 12/4, links). Das Edukt A kann nun unter den gegebenen Reaktionsbedingungen auch in ein Produkt C umgewandelt werden, das von B verschieden ist (A ⟶ C). Diese Reaktion ist stärker exergon, führt aber über einen energiereicheren ÜZ (Abb. 12/4, rechts). Hier entscheidet allein die Aktivierungsenergie darüber, *welches Produkt bevorzugt entsteht, d.h. schneller* als das andere gebildet wird. In unserem Beispiel wird z.B. bei Raumtemperatur bevorzugt B entstehen, weil der Reaktionsweg zu B die kleinere Aktivierungsenergie $\Delta G^{\#}$ benötigt. Man sagt, dass die Reaktion in diesem Fall einer kinetischen Kontrolle unterliegt.

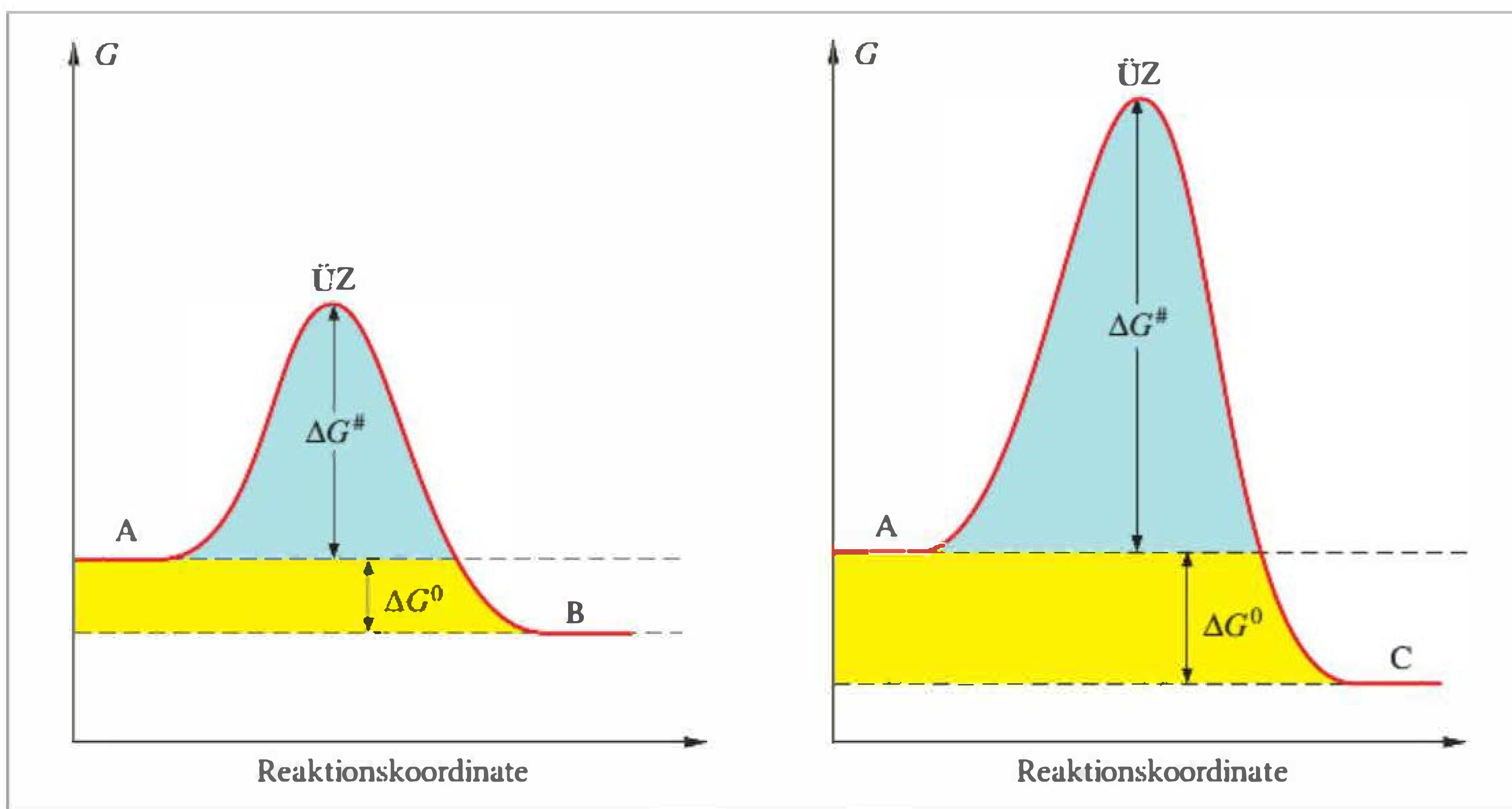


Abb. 12/4 Energiediagramme der Reaktionen A ⟶ B und A ⟶ C (ÜZ = Übergangszustand, $\Delta G^{\#}$ = Gibbs-Aktivierungsenergie, ΔG^0 = Gibbs-Reaktionsenergie).

12.3 Katalyse

Den Ablauf jeder Reaktion bestimmen zwei Größen: eine *thermodynamische*, die sich in der Änderung von Gibbs-Energie (ΔG^0) niederschlägt, und eine *kinetische*, die u.a. von der Gibbs-Aktivierungsenergie ($\Delta G^{\#}$) abhängig ist. Es gibt nun Reaktionen, die zwar thermodynamisch möglich sind ($\Delta G^0 < 0$), aber selbst beim Erhitzen nur sehr langsam oder gar nicht ablaufen, weil $\Delta G^{\#}$ zu groß ist. Hier hilft ein Katalysator, der in die Kinetik eingreift. Beispiele hierfür wurden schon erwähnt, z.B. die katalytische Hydrierung von Alkenen, die säurekatalysierte Addition von Wasser an ein Alken oder die elektrophile aromatische Substitution. Welche Rolle spielt ein *Katalysator*?

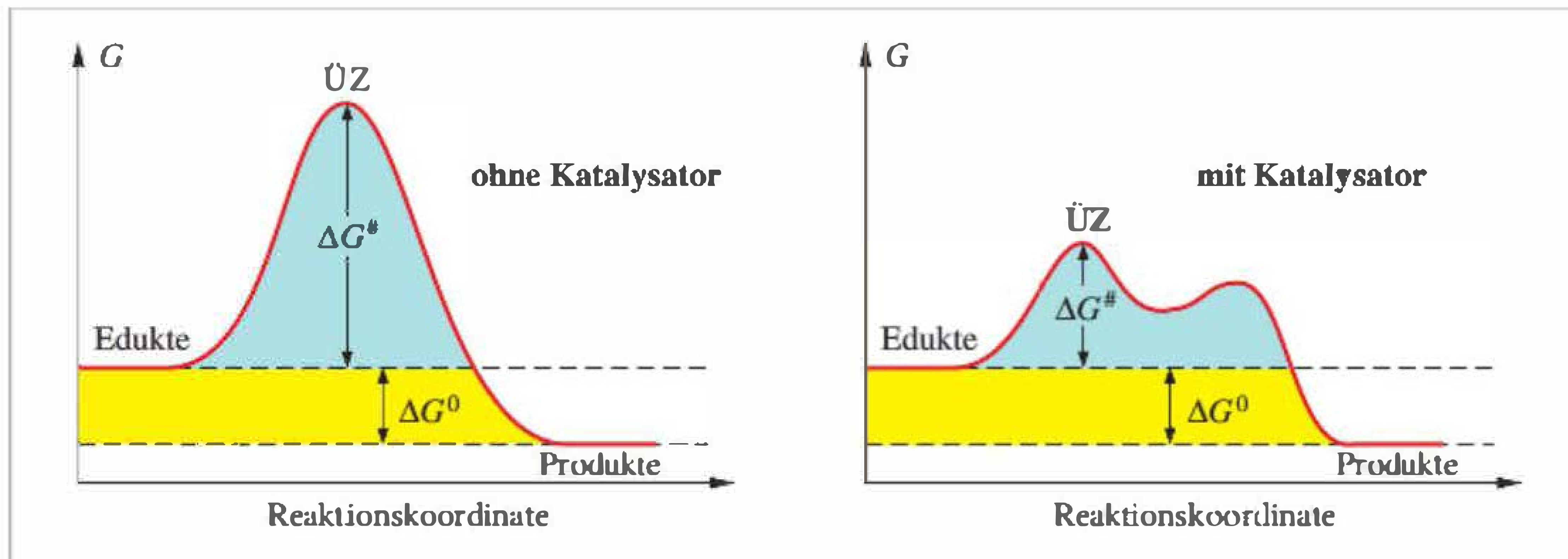


Abb. 12/5 Energiediagramm einer Reaktion ohne und mit Katalysator.

Katalysator

Ein Katalysator *erniedrigt* die Gibbs-Aktivierungsenergie $\Delta G^{\#}$ und *beschleunigt* so die Reaktion. Bei Gleichgewichtsreaktionen gilt dies für die Hin- und Rückreaktion *gleichermaßen. Unbeeinflusst* bleiben Gibbs-Energie ΔG^0 und damit verbunden die Gleichgewichtslage. Der Gleichgewichtszustand wird lediglich rascher erreicht. Der Katalysator selbst wird in der Reaktion nicht verbraucht. Unter seinem Einfluss ändert sich jedoch in der Regel der Weg der Reaktion, was das Energiediagramm (Abb. 12/5) schematisch verdeutlicht. Die vorher einstufige Reaktion verläuft mit einem Katalysator zweistufig. Der für die Kinetik entscheidende erste Übergangszustand wird mit deutlich geringerer Aktivierungsenergie durchlaufen als bei der Reaktion ohne Katalysator. Der Katalysator arbeitet wie ein Bergführer, der bemüht ist, die ihm anvertrauten Wanderer auf dem leichtesten Weg ins Tal zu führen. Für die chemische Praxis bedeutet dies, dass manche Reaktion schon bei Raumtemperatur ablaufen kann, wo ohne Katalysator hohe Temperaturen erforderlich wären. Dies gilt z. B. auch für die meisten Reaktionen des Stoffwechsels, dort sind die Enzyme die Bergführer, die ihr Ziel schon bei etwa 37 °C erreichen.

homogene Katalyse
heterogene Katalyse

Man unterscheidet zwischen homogener und heterogener Katalyse, je nachdem, ob der Katalysator in derselben Phase vorliegt wie das Reaktionssystem (homogene Katalyse), z. B. gelöst in einem flüssigen Reaktionsmedium, oder ob ein fester Katalysator in einem flüssigen Reaktionsmedium suspendiert wird (heterogene Katalyse). Bei der heterogenen Katalyse ist der Katalysator meistens ein Feststoff.

! Ein Katalysator greift in die Kinetik einer chemischen Reaktion ein. Er beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts durch *Absenkung der Aktivierungsenergie.* Er wird nicht verbraucht.

! Ein Katalysator verändert **nicht** die thermodynamischen Daten einer chemischen Reaktion. Er hat weder auf die *Gleichgewichtslage* noch auf die *Gibbs-Energie* (ΔG^0) Einfluss.



Abgaskatalysatoren

Ein Beispiel für die *heterogene Katalyse* ist die Beseitigung der gesundheitsschädlichen Schadstoffe in Autoabgasen. Zu nennen sind hier Kohlenwasserstoffreste und Kohlenmonoxid (CO), die durch unvollständige Verbrennung von Benzin oder Diesel entstehen, sowie Stickoxide (NO, NO_2, allgemein NO_x), die aus Luftstickstoff und Sauerstoff bei den hohen Verbrennungstemperaturen im Motor gebildet werden. Zur Reinigung strömen die Abgase bei Benzinmotoren durch wabenförmige Keramikträger, die mit Edelmetallkatalysatoren (z.B. *Platin oder Palladium*) beschichtet sind. Dieser sog. Dreiwegekatalysator ermöglicht u. a. folgende Reaktion:



Das optimale CO/NO_x-Verhältnis wird über die Sauerstoffzufuhr beim Verbrennungsprozess mit Hilfe einer vorgeschalteten Lamda-Sonde geregelt. Es lassen sich so über 90% der Schadstoffe entfernen.

Bei Dieselmotoren gestaltet sich die Abgasreinigung schwieriger. Der entstehende Feinstaub in Form von Rußpartikeln lässt sich durch geeignete Keramikfilter zurückhalten. Das Problem ist der NO_x-Anteil im Abgas. Da der Dieselmotor weniger CO und mehr NO_x ausstößt, kommt der Dreiwegekatalysator hier nicht zur Anwendung, im Einsatz ist das nachfolgend beschriebene Verfahren. Nach einem Oxidationsschritt wird aus einer 35,5%igen wässrigen Harnstofflösung *(AdBlue)* mit Hilfe von TiO_2-Katalysatoren Ammoniak (NH_3) und CO_2 freigesetzt. NH_3 wird benötigt, um im zentralen SCR-Katalysator *(selective catalytic reduction)* an *Vanadium(V)-oxid Zeolithe* NO_x zu N_2 und H_2O zu reduzieren. Am Ende muss überschüssiges NH_3 entfernt werden.

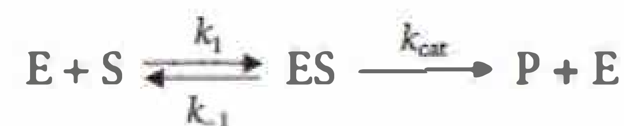


Die Qualität der Abgasreinigung hängt vom Fahrstil des Fahrers und von der Außentemperatur ab. Bei Vollgas oder bei untertourigem Fahren funktioniert das Zusammenspiel der Katalysatoren nicht, Gleiches gilt bei winterlichen Temperaturen oder in der Sommerhitze. Bei dieser Gemengelage ist es eigentlich kein Wunder, dass die Dieselmotoren in Verruf geraten sind.

12.4 Enzymkinetik

Enzyme sind Biokatalysatoren. Sie beschleunigen biochemische Reaktionen und spielen bei allen Lebensprozessen eine wichtige Rolle. Die Geschwindigkeit (v) enzymatisch katalysierter Reaktionen ist z. T. erstaunlich hoch. Kenntnisse in der Enzymkinetik spielen bei der Beurteilung von Stoffwechselleistungen eine Rolle und können auch bei der Diagnose von Krankheiten wichtige Hinweise liefern.

In einem einfachen Modell für Enzymreaktionen *(Michaelis-Menten-Modell)* geht man davon aus, dass ein Enzym (E) reversibel ein Substrat (S) unter Bildung eines Enzym/Substrat-Komplexes (ES) bindet. Im katalytischen Zentrum des Enzyms wird das Substrat in das Produkt (P) umgewandelt, das sich vom Enzym ablöst.



Fließgleichgewicht

Unter physiologischen Bedingungen liegt das Substrat im Vergleich zum Enzym in der Regel im Überschuss vor, so dass die Konzentration von ES (nach einer kurzen Einstellphase) annähernd konstant bleibt, bis das Substrat aufgebraucht ist. Während dieser Zeit wird ES genauso schnell gebildet, wie es abreagiert. Es liegt ein Fließgleichgewicht (engl. *steady state*) vor (☞ Kap. 6.7). In erster Näherung gilt $d[ES]/dt = 0$. Durch Umformen von Gleichung (1), die die zeitabhängige Änderung der Konzentration von ES angibt, erhält man Gleichung (2) als Ausdruck für die Konzentration an Enzym/Substrat-Komplex.

Gleichung (1): $$\frac{d[ES]}{dt} = k_1\,[E]\cdot[S] - k_{-1}\,[ES] - k_{cat}\,[ES]$$

$$0 = k_1\,[E]\cdot[S] - k_{-1}\,[ES] - k_{cat}\,[ES]$$

$$k_1\,[E]\cdot[S] = [ES]\,(k_{-1} + k_{cat})$$ daraus folgt:

Gleichung (2): $$\frac{[E]\cdot[S]}{[ES]} = \frac{k_{-1} + k_{cat}}{k_1} = K_M$$ (Einheit: mol/L)

Michaelis-Konstante K_M

In Gleichung (2) bedeutet K_M die sog. Michaelis-Konstante. K_M entspricht unter bestimmten Bedingungen der Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziation des Enzym/Substrat-Komplexes. Je kleiner der K_M-Wert ist, desto mehr Enzym/Substrat-Komplex liegt vor, d.h., desto fester wird das Substrat an das Enzym gebunden. K_M ist also ein Maß für die Substrataffinität eines Enzyms. *Acetylcholinesterase* mit $K_M = 9{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/L hat eine hohe Affinität zum Substrat Acetylcholin, während *Katalase* mit $K_M = 1{,}1$ mol/L eine geringe Affinität für das Substrat H_2O_2 besitzt.

Michaelis-Menten-Gleichung

Geht man davon aus, dass der Zerfall von ES in Produkt und Enzym der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, erhält man die Michaelis-Menten-Gleichung als Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit v in Abhängigkeit von der Substratkonzentration.

> **!** $$v = k_{cat}\,[ES] = \frac{v_{max}\cdot[S]}{K_M + [S]}$$ (Michaelis-Menten-Gleichung)

Hier wie in Abbildung 12/6 ist v_{max} die maximale Geschwindigkeit der enzymatischen Reaktion ($v_{max} = k_{cat}\,[E]_0$), wobei $[E]_0$ die Gesamtkonzentration an Enzym ist ($[E]_0 = [E] + [ES]$). Da das Substrat im Überschuss vorliegt, liegt das Enzym praktisch vollständig als ES-Komplex vor. Dies führt zu einer Kinetik *pseudonullter Ordnung*, die Geschwindigkeit ist unabhängig von der Substratkonzentration (☞ Kap. 12.2.1). K_M entspricht der Substratkonzentration, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit die Hälfte von der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit v_{max} erreicht hat.

> **!** K_M ist ein Maß für die Substrataffinität eines Enzyms, je kleiner der Wert ist, desto höher die Affinität. Ferner entspricht K_M der Substratkonzentration ($K_M = [S]$), sobald $v = ½\,v_{max}$. K_M-Werte werden in mol/L oder mmol/L angegeben.

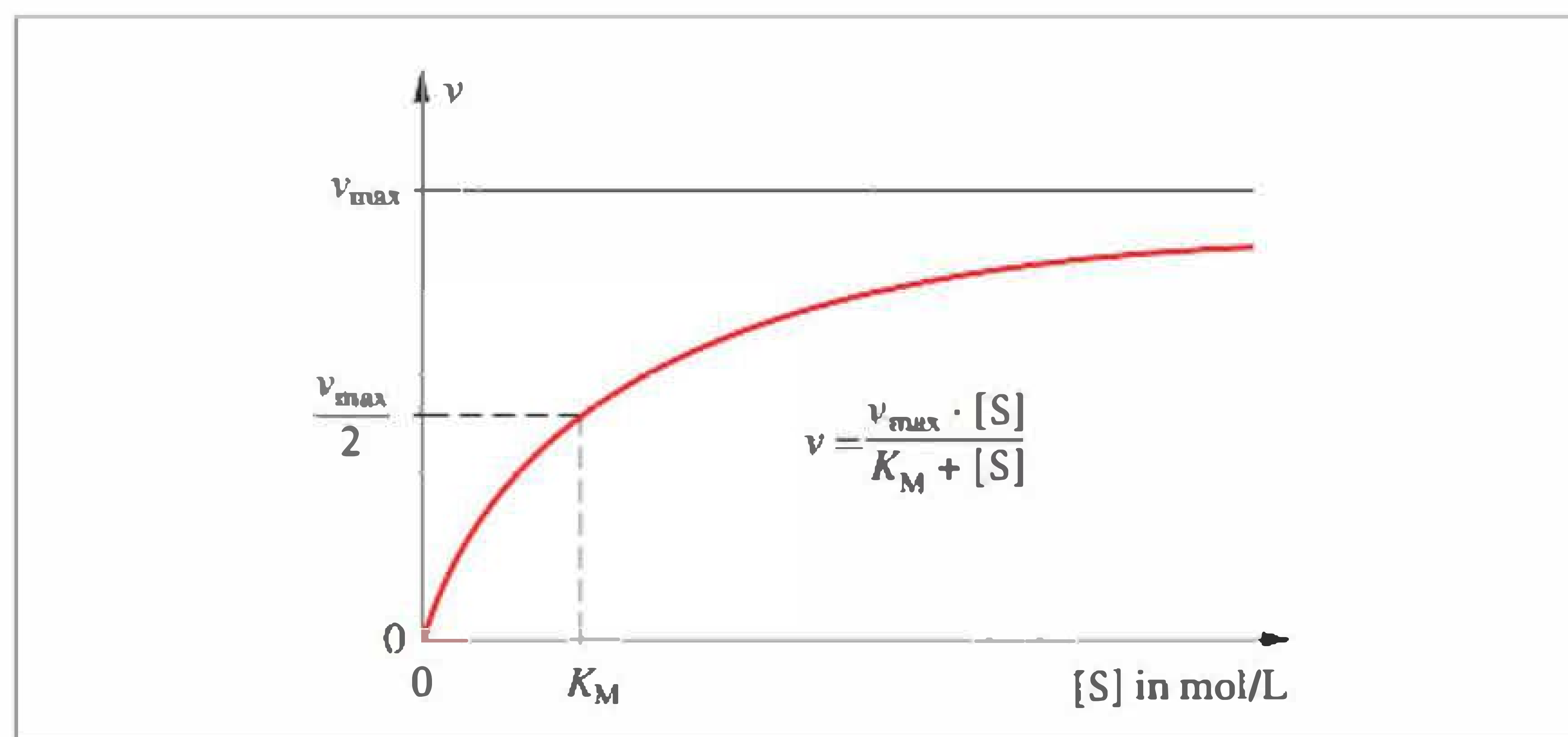


Abb. 12/6 Michaelis-Menten-Kinetik eines Modellenzyms. K_M = Michaelis-Konstante, [S] = Substratkonzentration, v_{max} = maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeit des Modellenzyms. [G170]

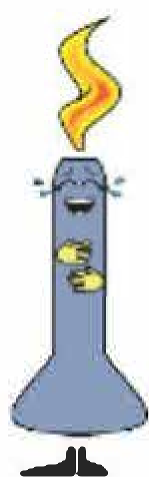
Wechselzahl

K_M und v_{max} sind für ein Enzym unter definierten Bedingungen wie z. B. pH-Wert, Temperatur oder gegebener Enzymkonzentration charakteristisch und können experimentell bestimmt werden. Die kinetischen Parameter eines Enzyms sind ein Maß für seine katalytische Aktivität. Die Geschwindigkeitskonstante k_{cat}, die auch als Wechselzahl (engl. *turnover number*) bezeichnet wird, gibt an, wie oft ein Enzym eine bestimmte Reaktion pro Sekunde ermöglicht, wenn das Enzym mit Substrat gesättigt ist. Für die *Acetylcholinesterase* gilt z.B. $k_{cat} = 1{,}4 \cdot 10^4\ s^{-1}$, für die Carboanhydrase (☞ Kap. 10.6) $k_{cat} = 10^6\ s^{-1}$.



Jedes Enzym hat seine eigene Kinetik

Durch die kinetischen Daten erhält jedes Enzym ein eigenes „Gesicht". Es ist ein Merkmal der Lebensprozesse, dass die Kinetik der Enzyme über äußere Parameter regulierbar ist und dem Bedarf angepasst werden kann. Viele Krankheiten finden ihren Ausdruck in veränderten kinetischen Daten von sog. Schlüsselenzymen oder darin, dass die verfügbare Menge solcher Enzyme vom Normwert abweicht.





Unterschiedliche Alkoholwirkungen

Bei manchen Asiaten führt der Genuss selbst kleiner Mengen Alkohol (Ethanol) u. a. zu Gesichtsrötungen, Kopfschmerzen, gesteigertem Puls, Übelkeit und Erbrechen (Flush-Syndrom). Normalerweise wird der Alkohol im Körper (hauptsächlich in der Leber) durch Umwandlung in Essigsäure „entschärft" (☞ Kap. 13.1.4). Dabei tritt Acetaldehyd als Zwischenprodukt auf und ruft viele der Alkoholsymptome hervor. Die mitochondriale *Aldehyddehydrogenase* (ALDH 2), die für Acetaldehyd einen kleinen K_M-Wert hat, hält die Acetaldehyd-Konzentration niedrig. Dieses Enzym fehlt bei etwa 50% der Asiaten. Sie verfügen nur über die zytosolische *Aldehyddehydrogenase* (ALDH 1) mit hohem K_M-Wert, was nach Alkoholgenuss relativ rasch zu einer erhöhten Acetaldehyd-Konzentration im Blut und den genannten Nebenwirkungen führt. Bei diesen Menschen liegt eine *Alkoholintoleranz* vor.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:

Kinetik – Reaktionsgeschwindigkeit – Geschwindigkeitskonstante – Reaktionsmechanismus – Reaktionsordnung – Gibbs-Aktivierungsenergie – Übergangszustand – geschwindigkeitsbestimmender Schritt – kinetische Kontrolle – Katalysator – Enzym – Energiediagramm – Michaelis-Menten-Gleichung – Michaelis-Konstante K_M.

Aufgaben

1. Ordnen Sie nachfolgende Angaben den Bereichen *Kinetik* und *Thermodynamik* zu!
   a) Gibbs-Energie, b) Aktivierungsenergie c) Reaktion zweiter Ordnung, d) Geschwindigkeitskonstante, e) Übergangszustand, f) exergon.
2. Bei der *Sulfonierung* von Naphthalin entstehen α- und β-Naphthalinsulfonsäure (☞ Kap. 11.7.2). Es ergeben sich folgende Produktverhältnisse:
   Reaktionstemperatur 40 °C: $\alpha : \beta = 96:4$; 160 °C: $\alpha : \beta = 15:85$.
   Erwärmt man reine α-Naphthalinsulfonsäure in Schwefelsäure auf 160 °C, findet man nach einiger Zeit wiederum $\alpha : \beta = 15:85$. Bei welcher Temperatur ist die Sulfonierung *thermodynamisch kontrolliert*, bei welcher *kinetisch kontrolliert*?
3. Warum werden verderbliche Lebensmittel und Arzneien im Kühlschrank aufbewahrt?
4. Die Umwandlung von *cis*-2-Buten in *trans*-2-Buten durch Erwärmen ist eine Reaktion erster Ordnung. Formulieren Sie das *Zeitgesetz*!
5. Wodurch lässt sich die *Reaktionsgeschwindigkeit* erhöhen?

12

6. Bei der Reaktionskette $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D$ gilt $k_1 < k_2 < k_3$. Welches ist der *geschwindigkeitsbestimmende* Schritt der Reaktionskette?
7. Woran erkennen Sie, ob ein Stoff, den Sie einem Reaktionsgemisch zusetzen, ein *Katalysator* ist?
8. Wie beeinflusst ein *Katalysator* die *Gleichgewichtskonstante* einer Gleichgewichtsreaktion?
9. Gibbs-Energie einer Reaktion beträgt $\Delta G^0 = -21$ kJ/mol und Gibbs-Aktivierungsenergie der Hinreaktion $\Delta G^{\neq} = +37$ kJ/mol. Wie groß ist die Aktivierungsenergie der Rückreaktion? Zeichnen Sie zur Beantwortung der Frage ein Energiediagramm!
10. Lassen sich Übergangszustand und Zwischenprodukte einer enzymatischen Reaktion isolieren?

KAPITEL

13 Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen

Orientierung

Funktionelle Gruppen an Kohlenwasserstoffketten erleichtern chemische Reaktionen. Auch die Enzyme des Stoffwechsels nutzen solche Gruppen, um Moleküle zu verändern und ggf. auch pharmakologische Wirkungen hervorzurufen. Estradiol und Testosteron z. B. sind beides Steroidhormone mit einem Steran-Grundgerüst, kleine Unterschiede in den funktionellen Gruppen bestimmen die Wirkung bei Mann und Frau.

Die Mehrzahl biochemischer Moleküle ist multifunktionell, was beim Betrachten der Strukturen zunächst verwirrt. Deshalb beginnen wir mit der Besprechung einfacher funktioneller Gruppen und wenden uns den Alkoholen (–OH), Thioalkoholen (–SH) und Aminen (–NH_2) zu. Schritt für Schritt entwickeln wir in den Folgekapiteln weitere Beispiele. Wenn Sie diesem Weg folgen, erzeugen wir in Ihrem Kopf Ordnung und erleichtern Ihnen den Umgang mit komplexeren Molekülstrukturen, wie Vitaminen, Hormonen oder Enzymen.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

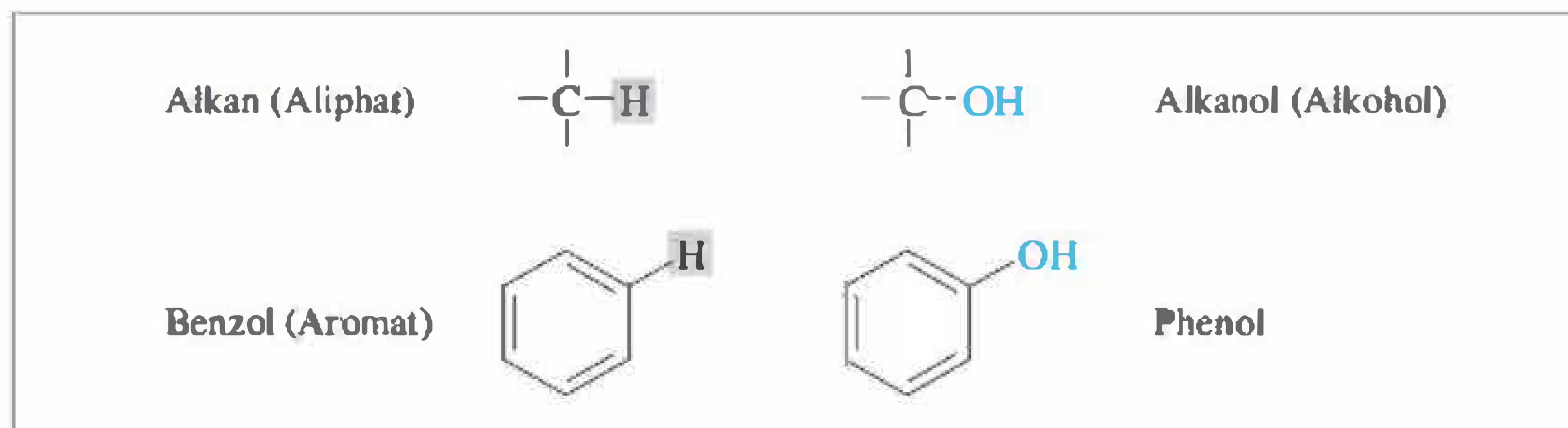
- Was sind Alkohole und wie unterscheiden sie sich in ihren Strukturen und Eigenschaften?
- Worin unterscheiden sich Thioalkohole von den Alkoholen?
- Was haben Amine mit Ammoniak gemeinsam und welche Qualität bringt der Stickstoff in ein Molekül?
- Welche Reaktionen sind für bestimmte funktionelle Gruppen typisch?
- Wie kann man durch Variation der Reaktionsbedingungen den Verlauf einer Reaktion verändern?

13.1 Alkanole und Phenole

13.1.1 Klassifizierung und Nomenklatur

Hydroxygruppe
Alkanol

Ersetzt man in einem gesättigten Kohlenwasserstoff (Alkan) ein H-Atom durch eine OH-Gruppe (= Hydroxygruppe), erhält man ein Alkanol, ausgehend von einem aromatischen Kohlenwasserstoff ein *Phenol*. Zur Benennung der Alkanole fügt man an den Namen des Stammalkans die Endsilbe „-ol". Die Bezeichnungen *Alkanol* und *Alkohol* werden synonym verwendet und tauchen in Lehrbüchern auch nebeneinander auf.



Alkanole und *Phenole* kann man sich auch so entstanden denken, dass im Wassermolekül ein H-Atom durch einen organischen Rest ersetzt wurde. Gewinkelter Bau und Dipolcharakter gelten entsprechend auch im Bereich der *Hydroxygruppe*. Das O-Atom trägt zwei freie Elektronenpaare, es ist gegenüber dem benachbarten H-Atom und dem organischen Rest negativ polarisiert (☞ Kap. 4.6). Entsprechend verleiht die Hydroxygruppe den Verbindungen im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen andere physikalische und chemische Eigenschaften. Je nach Anzahl der Hydroxygruppen im Molekül unterscheidet man ein-, zwei-, drei- oder mehrwertige Alkanole (☞ Kap. 13.1.3).



Das einfachste Alkanol ist Methanol (= Methylalkohol, CH_3OH), es folgt Ethanol (= Ethylalkohol, C_2H_5OH), das als Endprodukt der alkoholischen Gärung allgemein bekannt ist. Beim Propan mit drei C-Atomen gibt es zwei Positionen, an denen die Hydroxygruppe gebunden sein kann: am Ende (*n*-Propanol, 1-Propanol) oder in der Mitte (Isopropanol, 2-Propanol). Diese Alkanole besitzen dieselbe Summenformel (C_3H_8O), jedoch unterschiedliche Strukturformeln, es sind Konstitutionsisomere (☞ Kap. 11.2.1). Beim Butanol erhöht sich die Zahl der Konstitutionsisomere auf vier, drei sind in der Tabelle 13/1 angegeben. Aus Tabelle 13/1 ergibt sich ferner, dass auch die Alkanole, deren allgemeine Summenformel $C_nH_{2n+2}O$ lautet, eine homologe Reihe bilden (☞ Kap. 11.2.1).

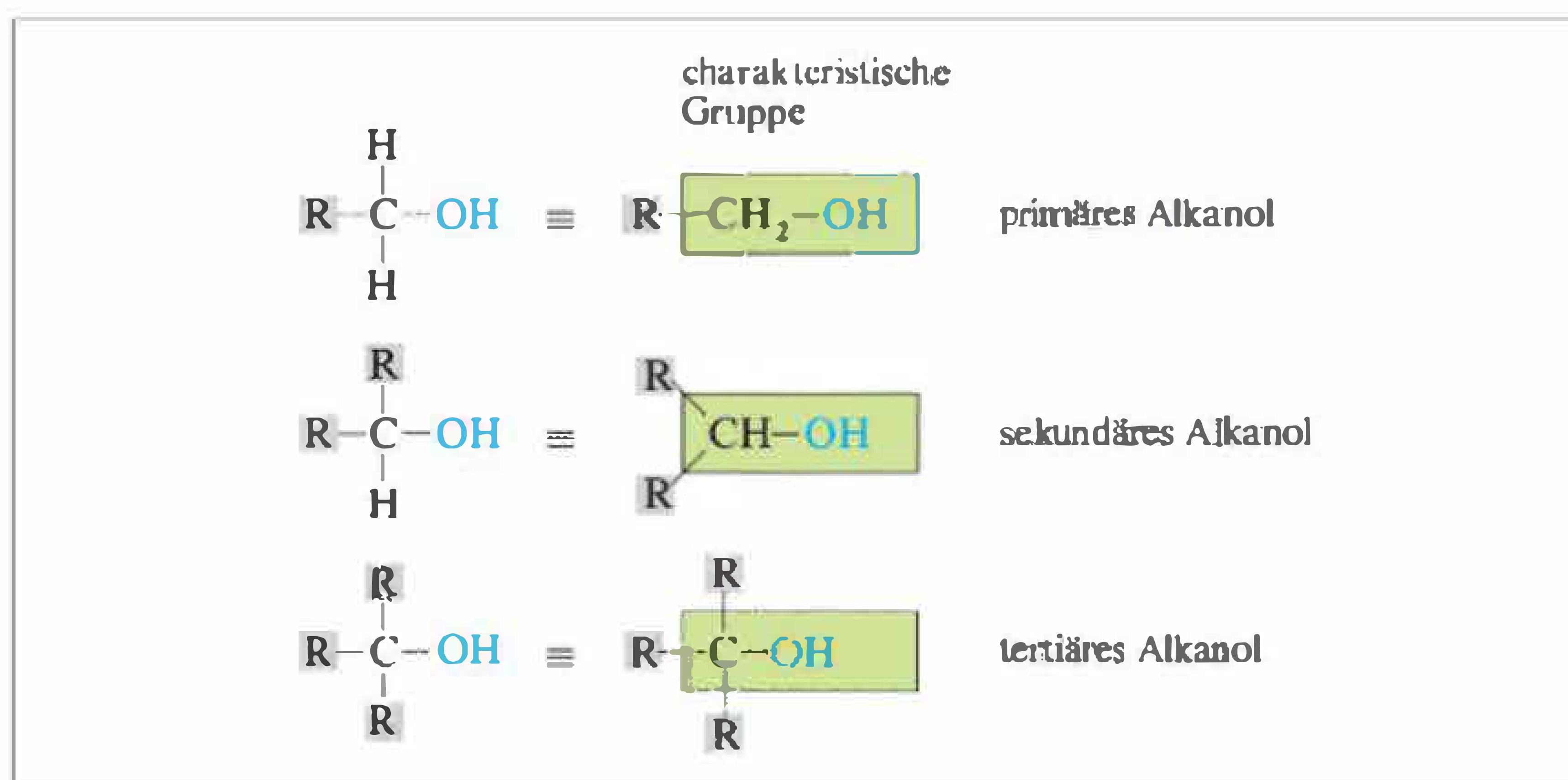
primärer, sekundärer, tertiärer Alkanol

Primäre, sekundäre und tertiäre Alkanole. Je nachdem, wie viele Alkylreste (= R) das sp^3-hybridisierte Kohlenstoffatom trägt, an dem die Hydroxygruppe gebunden ist, unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Alkanole. Nehmen wir als Beispiel die in Tabelle 13/1 angegebenen Konstitutionsisomere des Butanols: 1-Butanol (*n*-Butanol) ist ein primäres, 2-Butanol (*sek*-Butanol) ein sekundäres und 2-Methyl-2-propanol (*tert*-Butanol) ein tertiäres Alkanol.

Tab. 13/1 Einfache Alkanole (Alkohole).

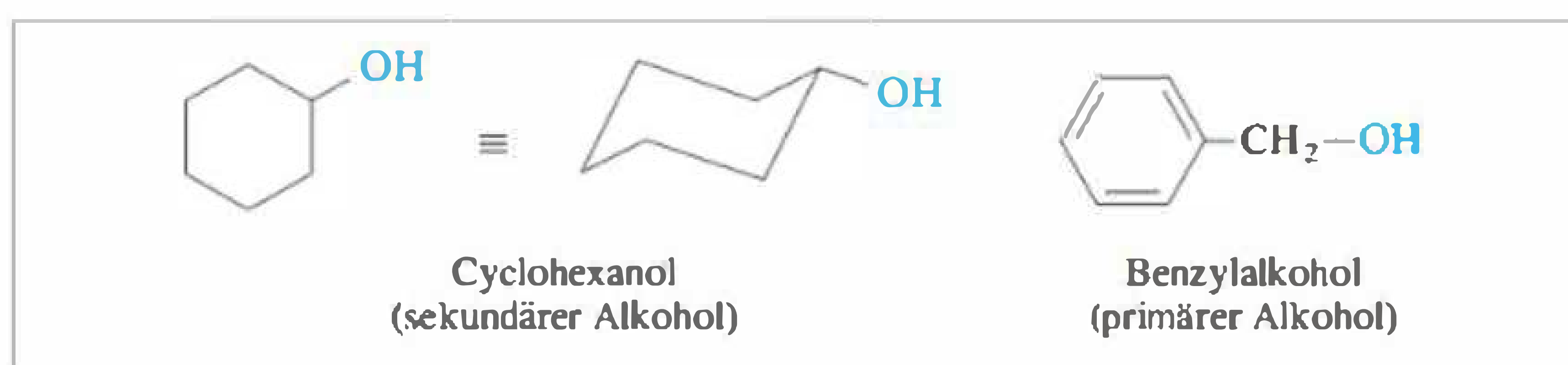
Summenformel	Struktur	Vereinfachte Struktur	Name
CH_4O	H H–C–OH H	$H_3C–OH$	Methanol
C_2H_6O	H H H–C–C–OH H H	$H_3C–CH_2–OH$	Ethanol
C_3H_8O	H H H H–C–C–C–OH H H H	$H_3C–CH_2–CH_2–OH$	*n*-Propanol (= 1-Propanol)
C_3H_8O	H H H H–C–C–C–H H OH H	$H_3C–CH–CH_3$ OH	Isopropanol (= 2-Propanol)
$C_4H_{10}O$	H H H H H–C–C–C–C–OH H H H H	$H_3C–CH_2–CH_2–CH_2–OH$	*n*-Butanol (= 1-Butanol)
$C_4H_{10}O$	H H H H H–C–C–C–C–H H H OH H	$H_3C–CH_2–CH–CH_3$ OH	*sek*-Butanol (= 2-Butanol)
$C_4H_{10}O$	H H–C–H H H–C–C–OH H H–C–H H	CH_3 $H_3C–C–OH$ CH_3	*tert*-Butanol (= 2-Methyl-2-propanol)

$C_nH_{2n+2}O$ (allgemeine Summenformel der Alkanole)



Nomenklatur

Nomenklatur. Die Stellung der Hydroxygruppe in einer aliphatischen C-Atom-Kette wird nach der IUPAC-Nomenklatur durch eine vor den Namen gesetzte Ziffer angegeben. Die Bezifferung der Kette (rechts oder links beginnend) ist so vorzunehmen, dass das C-Atom mit der OH-Gruppe eine möglichst kleine Zahl erhält. Liegt eine verzweigte C-Atom-Kette vor, verfährt man wie bei den Kohlenwasserstoffen. Die längste Kette gibt der Verbindung den Namen, hinzugefügt wird die Endsilbe „-ol". Verzweigungen der Kette werden unter Angabe der Ziffer des C-Atoms, von dem die Verzweigung ausgeht, vor den Stammnamen gesetzt. *tert*-Butanol erhält somit den systematischen Namen *2-Methyl-2-propanol*. Sind im Molekül mehrere Hydroxygruppen enthalten, ändert sich die Endsilbe entsprechend in -diol, -triol usw.

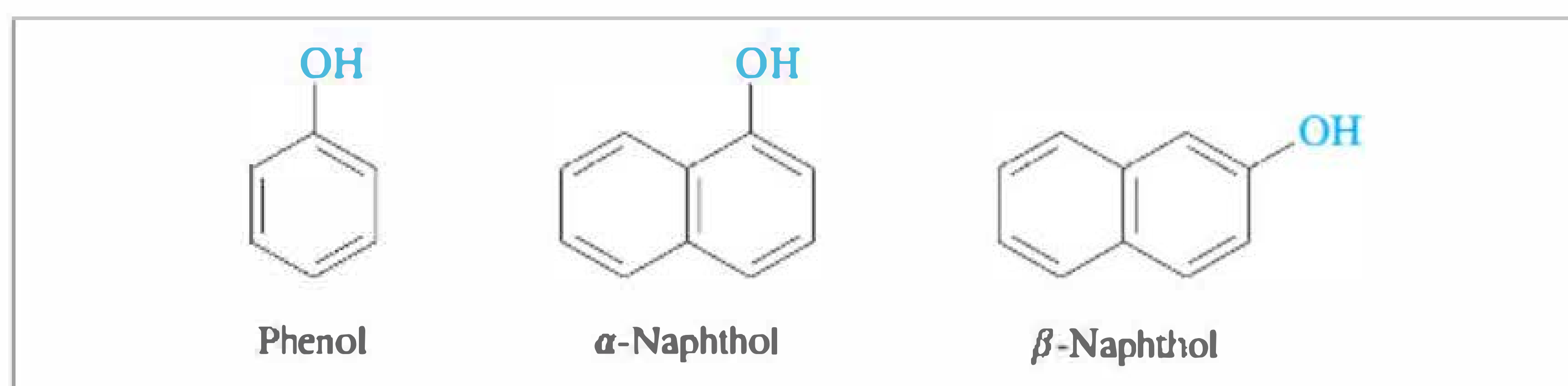


Cyclohexanol (sekundärer Alkohol)

Benzylalkohol (primärer Alkohol)

Phenol

Die Reste R der primären, sekundären und tertiären Alkanole (Alkohole) können auch Teile eines Ringsystems sein. Cyclohexanol z.B. ist ein typisches sekundäres Alkanol, ein Cycloalkanol. Benzylalkohol ist ein typisches primäres Alkanol, auch wenn ein Aromat als Substituent am sp^3-C-Atom hängt. Die Bezeichnung Phenol gilt nur dann, wenn die Hydroxygruppe *unmittelbar am aromatischen Kern* steht. Die einfachste Verbindung, das Phenol (= Hydroxybenzol), gibt der Reihe den Namen. Vom *Naphthalin* kommt man zum Naphthol (= Hydroxynaphthalin), wobei man die beiden möglichen Isomere mit dem Präfix α bzw. β kennzeichnet oder die Stellung der OH-Gruppe am Ringsystem beziffert (1-Hydroxynaphthalin = α-Naphthol bzw. 2-Hydroxynaphthalin = β-Naphthol). Bei den Phenolen ist es wegen der anderen Eigenschaften nicht erlaubt, von Alkoholen zu sprechen.



Phenol

α-Naphthol

β-Naphthol

13.1.2 Eigenschaften und Reaktionen

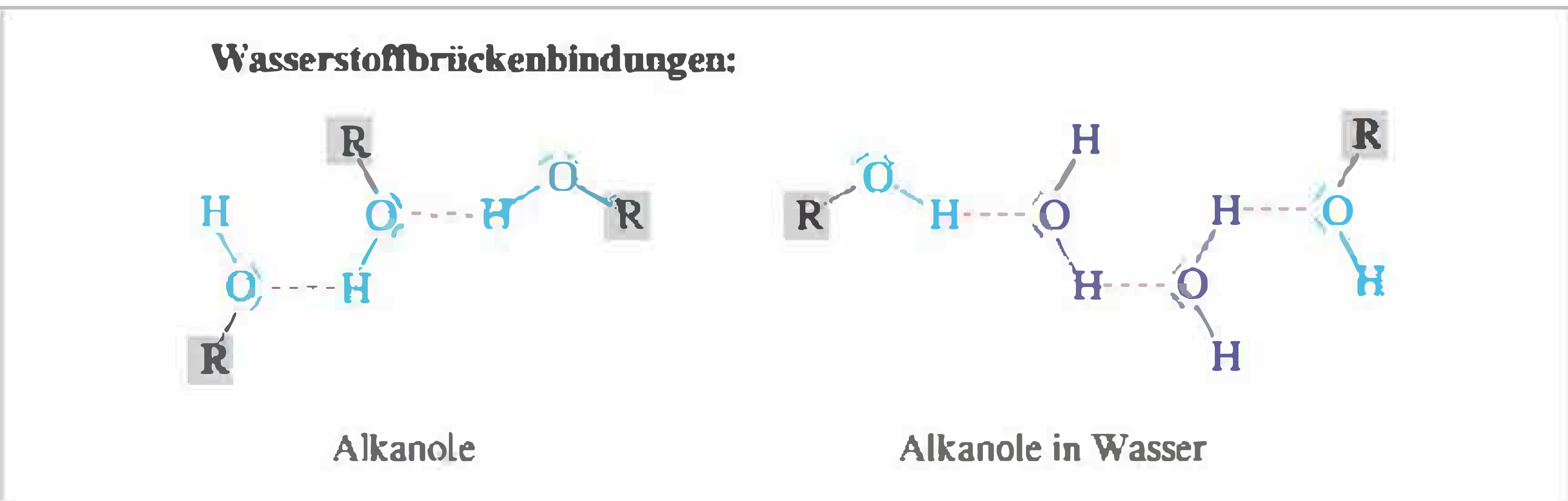
Siedepunkte. Die niederen Alkanole (mit bis zu 10 C-Atomen) sind bei Raumtemperatur Flüssigkeiten, die eine geringere Dichte als Wasser aufweisen. Vergleicht man die *Siedepunkte* von Methanol oder Ethanol mit dem eines Kohlenwasserstoffs vergleichbarer Molmasse, dann ergeben sich erhebliche Unterschiede (Tab. 13/2). Methanol siedet 154 °C höher als Ethan, Ethanol 120 °C höher als Propan. Zwischen Phenol und Toluol beträgt die Differenz 71 °C.

Tab. 13/2 Vergleich der Siedepunkte von Alkanolen bzw. Phenol und Kohlenwasserstoffen mit ähnlicher Molmasse.

Verbindung	Formel	Molmasse (g/mol)	Siedepunkt (°C)	
Methanol	$CH_3–OH$	32	65	154 °C Differenz
Ethan	$CH_3–CH_3$	30	–89	
Ethanol	$CH_3–CH_2–OH$	46	78	120 °C Differenz
Propan	$CH_3–CH_2–CH_3$	44	–42	
Phenol	(Benzolring)–OH	94	182	71 °C Differenz
Toluol	(Benzolring)–CH_3	92	111	

Wasserstoffbrückenbindung

Die Unterschiede erklären sich aus der Tatsache, dass Alkanol- bzw. Phenol-Moleküle untereinander Wasserstoffbrücken ausbilden und sich dadurch zu höhermolekularen Assoziaten zusammenlagern, wie es beim Wasser besprochen wurde (☞ Kap. 4.6). Je höher der Siedepunkt, umso mehr Energie muss für den Verdampfungsvorgang aufgewendet werden. Innerhalb der homologen Reihe der *n*-Alkanole ($C_nH_{2n+2}O$) nimmt der Siedepunkt mit jeder hinzukommenden CH_2-Gruppe gleichmäßig um etwa 20 °C zu, entsprechend dem Anstieg der Molmasse.



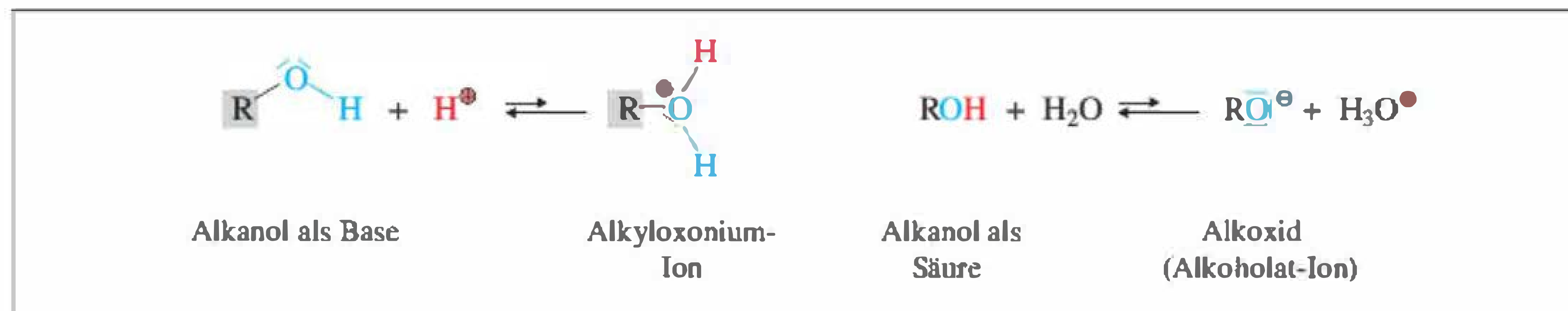
Löslichkeit. Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht nur zwischen Alkanol- oder Phenol-Molekülen möglich, sondern auch von diesen zu Wassermolekülen. Beim Methanol, Ethanol und bei den Propanolen bestimmt die *hydrophile OH-Gruppe* das Lösungsverhalten der Moleküle, man findet vollständige Mischbarkeit mit Wasser. Bei längerer C-Atom-Kette gewinnt der *lipophile (= hydrophobe) Kohlenwasserstoffrest* an Bedeutung, das Lösungsverhalten der Moleküle ändert sich. *n*-Butanol löst sich nur noch begrenzt in Wasser (8,0 g/100 mL) und bildet, sobald die wässrige Lösung gesättigt ist, zwei Phasen; die höheren Alkanole, d. h. solche mit längerer C-Atom-Kette, werden zunehmend schlechter wasserlöslich. Man kann dennoch sagen, dass jede OH-Gruppe einer Verbindung einen Kontakt zur wässrigen Umgebung ermöglicht und außerdem für polare Wechselwirkungen, z. B. bei Enzymen oder Rezeptoren, genutzt werden kann.

lipophil/hydrophob

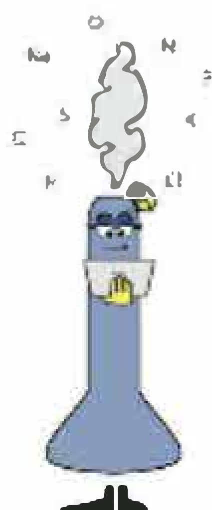
amphoter

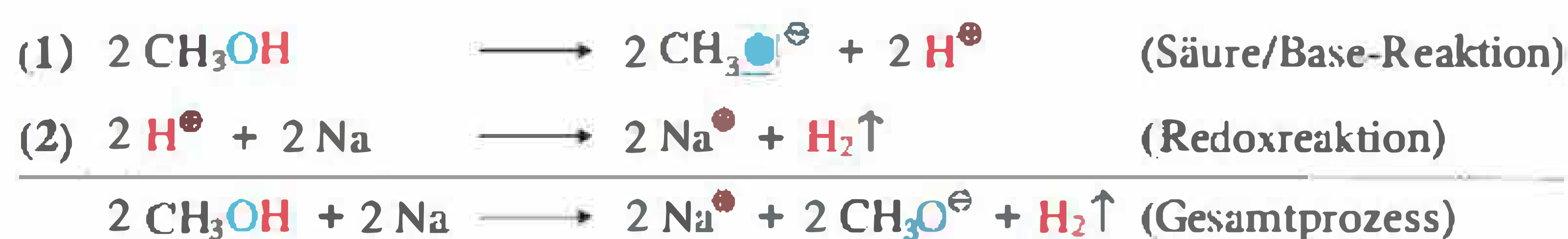
Alkanole sind Säuren und Basen. Auch für die Alkanole gilt im Prinzip der amphotere Charakter des Wassers (☞ Kap. 8.2). In Gegenwart starker Säuren lagert sich ein Proton an

eines der freien Elektronenpaare an. Es entsteht ein *Alkyloxonium-Ion*, das Alkanol hat als Base reagiert. Alkanole sind allerdings sehr schwache Basen. Umgekehrt ist auch die Abspaltung eines Protons aus der Hydroxygruppe eines Alkanols möglich. Die *Acidität* von Methanol ($pK_s = 15{,}5$) entspricht etwa der des Wassers, Alkanole sind also sehr schwache Säuren. Das Anion der Alkanole wird als Alkoxid, Alkanolat oder auch allgemein als Alkoholat bezeichnet.



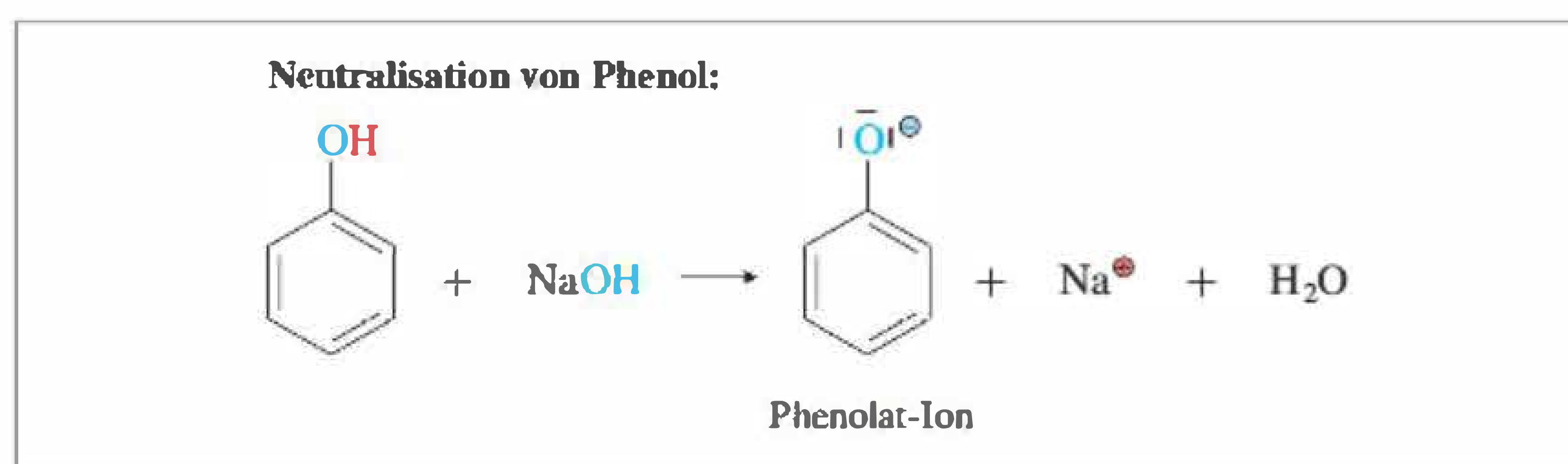
Versetzt man Methanol mit metallischem Natrium, dann reduziert dies die abgespaltenen Protonen zu Wasserstoff (H_2), der als Gas entweicht. Zurück bleibt das Salz *Natriummethoxid (= Natriummethanolat)*. In dieser Umsetzung ist die Säure/Base-Reaktion (1) mit einer Redoxreaktion (2) gekoppelt. Alkoxide sind ihrerseits starke Basen.





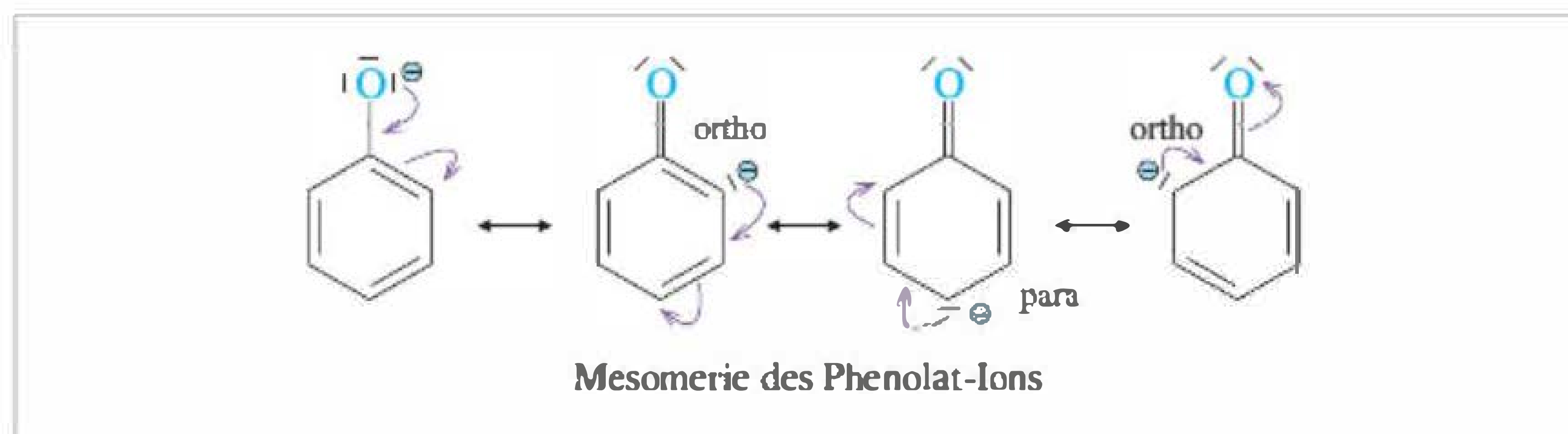
Phenol ist eine Säure. Während Cyclohexanol wie Methanol eine sehr schwache Säure ist, besitzt Phenol eine deutlich höhere Acidität ($pK_s = 10$) und lässt sich mit wässriger Natronlauge neutralisieren. Das gebildete Salz heißt *Natriumphenolat* und ist wie viele Salze gut wasserlöslich, während sich Phenol selbst weniger gut löst (9,3 g in 100 mL H_2O). Aufgrund seines pK_s-Wertes kann Phenol als schwache Säure eingeordnet werden.

! Phenole sind stärker sauer als Alkanole.



Im Phenolat-Ion ist die negative Ladung nicht nur am Sauerstoffatom lokalisiert, sondern verteilt sich auch über den Phenylrest. Das Anion ist *mesomeriestabilisiert* (☞ Kap. 11.7.1). Die vier für das Phenolat-Ion angegebenen Grenzformeln besitzen als Einzelmoleküle *keine* Realität, sondern sind nur eine unvollständige Beschreibung der vorliegenden Bindungsverhältnisse. Die tatsächliche Elektronenverteilung liegt zwischen dem, was die Formeln ausdrücken. Der Gewinn an Mesomerieenergie begünstigt die Anion-Bildung, Phenol ist acider als eine vergleichbare Verbindung, deren Anion keine Möglichkeit zur *Mesomerie* hat.

Mesomerie



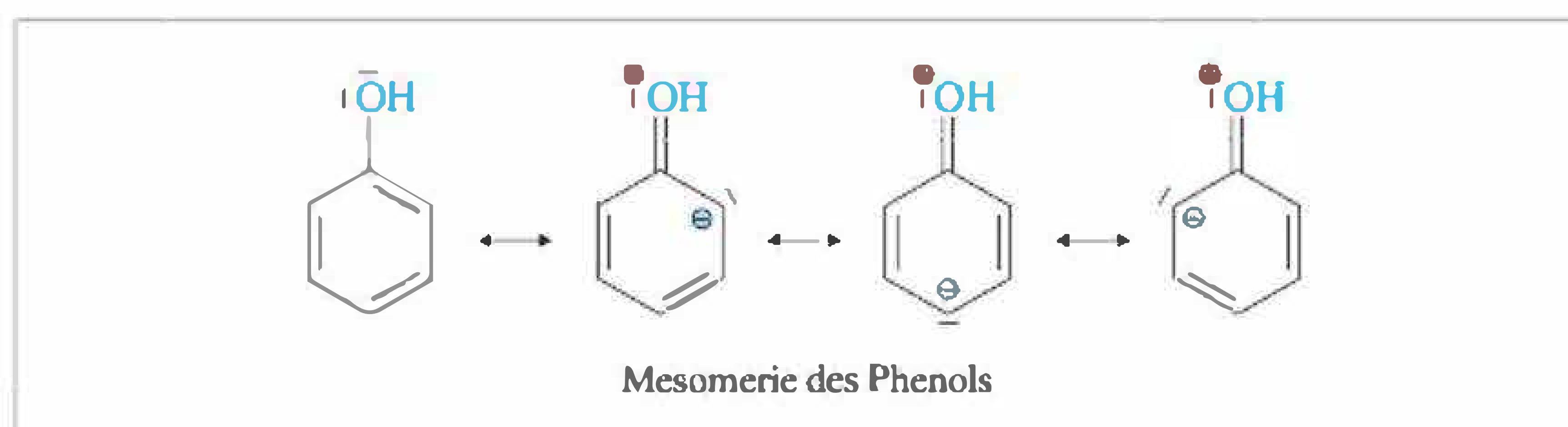
Mesomerie des Phenolat-Ions

Moleküle, in denen sich die Ladung auf mehrere Atome verteilen kann *(Mesomerie)*, sind **energieärmer** als solche, in denen die Ladung an einem Atom lokalisiert ist.

Elektrophile aromatische Substitution des Phenols. Ähnlich wie das Phenolat-Ion ist das Phenol selbst auch mesomeriestabilisiert. Ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms verschiebt sich in den Phenylrest, dadurch erhält man Grenzformeln, bei denen die C-Atome in *ortho-* bzw. *para*-Stellung zur OH-Gruppe ein freies Elektronenpaar und damit eine negative Ladung tragen, während das O-Atom in diesen Formeln positiv geladen ist.

mesomerer Effekt

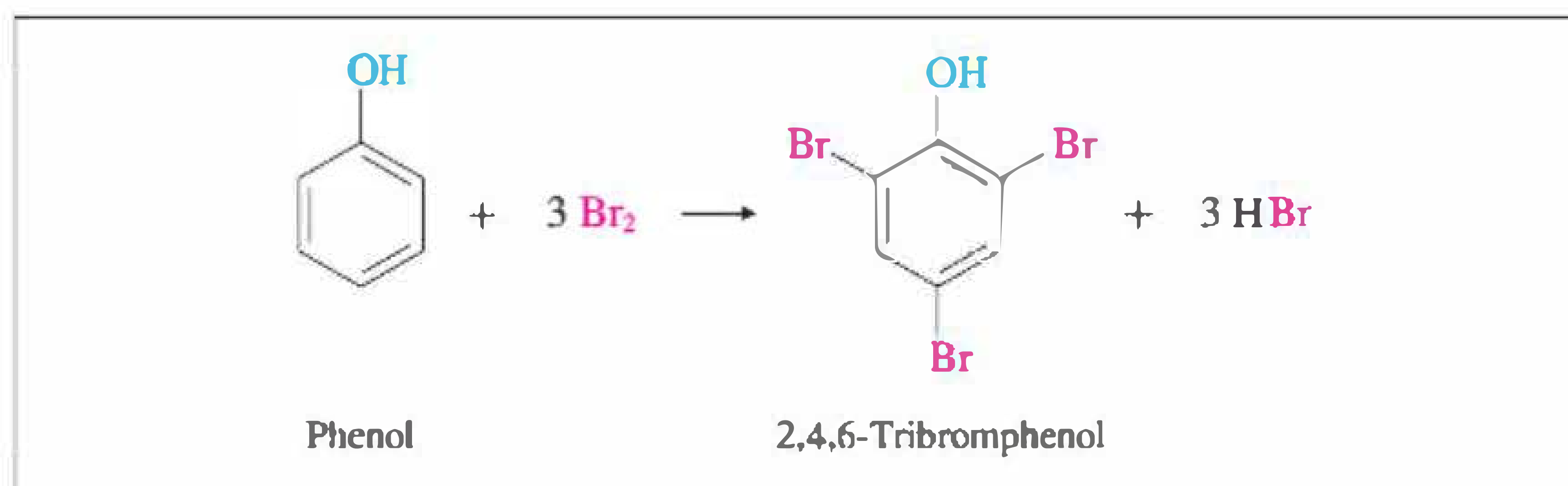
Man sagt, dass die OH-Gruppe einen positiven mesomeren Effekt (+M-Effekt) ausübt, durch den die C-Atome in *ortho-* und *para*-Stellmngen bevorzugt von einem Elektrophil angegriffen werden können.



Mesomerie des Phenols

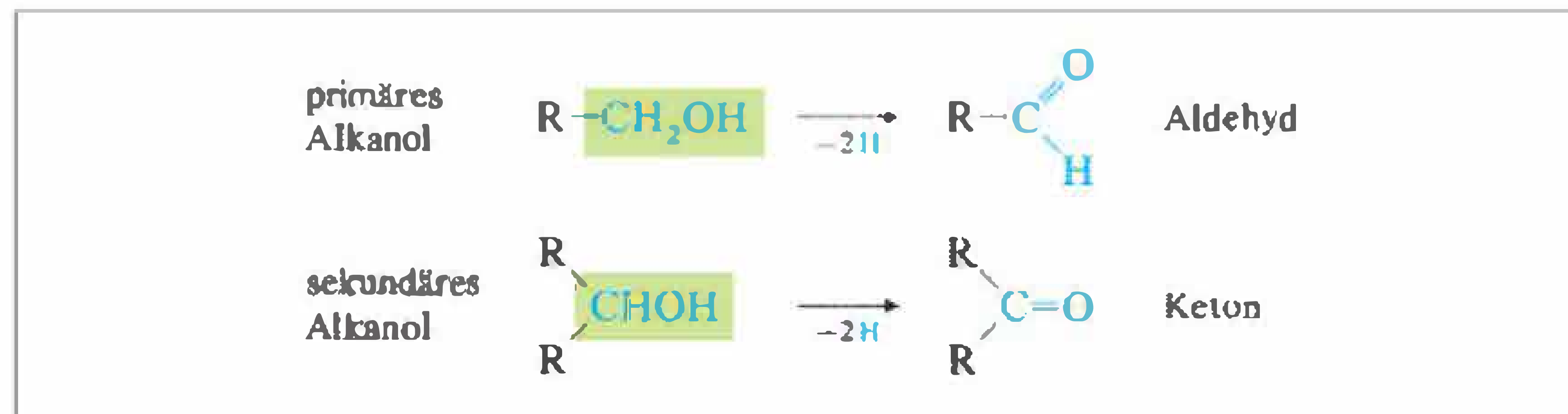
elektrophile Substitution

Durch die höhere Ladungsdichte in *ortho-* und *para*-Stellung wird Gibbs-Aktivierungsenergie $\Delta G^{\neq}$ (☞ Kap. 12.2.3) der Reaktion für den Angriff eines Elektrophils herabgesetzt. Deshalb ist die *elektrophile Substitution* (vgl. Kap. 11.7.3) am Phenol gegenüber der Reaktion am Benzol *erleichtert*. Als Beispiel sei die Bromierung genannt, die beim Phenol *ohne Katalysator* abläuft und alle drei möglichen Positionen erreicht. Die OH-Gruppe *dirigiert* die neuen Substituenten in die *ortho-* bzw. *para*-Stellung am Phenylrest, es entsteht 2,4,6-Tribromphenol.



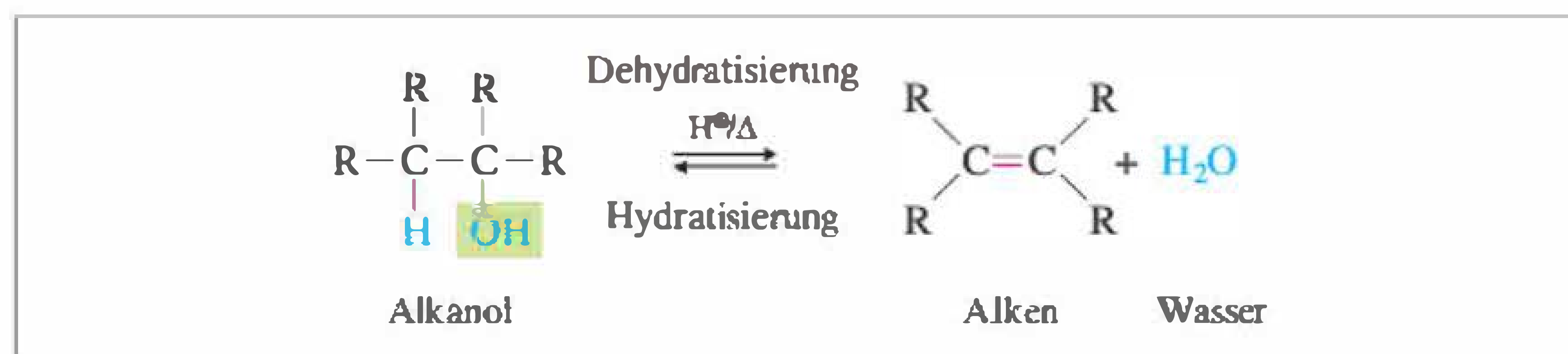
Oxidation (Dehydrierung) von Alkanolen. Primäre und sekundäre Alkanole können mit geeigneten Oxidationsmitteln (chemisch oder enzymatisch) zu Aldehyden bzw. Ketonen oxidiert werden. Formal werden zwei H-Atome abgespalten. Man bezeichnet die Oxidation bei organischen Verbindungen daher auch als *Dehydrierung*. Durch diese Reaktion wird die ursprüngliche funktionelle Gruppe verändert, die entstehenden Verbindungen haben andere Eigenschaften (☞ Kap. 14.3). Generell ist die milde Oxidation eines Alkanols nur möglich, wenn das C-Atom, an dem die OH-Gruppe steht, noch mindestens ein

H-Atom trägt. Bei *tertiären* Alkanolen ist dies nicht der Fall, sie sind unter vergleichbaren Bedingungen *nicht* oxidierbar.



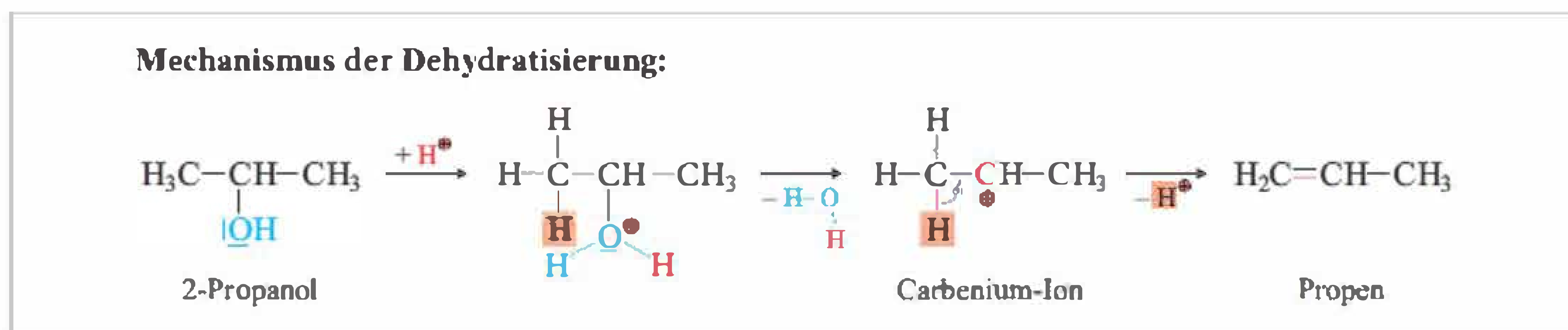
Dehydratisierung

Dehydratisierung von Alkanolen. Die Reaktion von Alkanolen mit Mineralsäuren führt bei erhöhter Temperatur zur Abspaltung von Wasser. Dieser Prozess ist eine *Eliminierung* (☞ Kap. 13.7), die in diesem Fall als Dehydratisierung bezeichnet wird. Aus dem Alkanol entsteht ein Alken. Diese Reaktion ist reversibel, die Rückreaktion ist die Addition von Wasser an ein Alken, die *Hydratisierung* (☞ Kap. 11.5.3). Die Mineralsäure ist bei beiden Reaktionen der *Katalysator*.



Reaktionsmechanismus

Den Reaktionsmechanismus der Dehydratisierung zeigt das folgende Schema. Die Reaktion beginnt mit der Protonierung der OH-Gruppe zum *Alkyloxonium-Ion*. Aus diesem wird im nächsten Schritt Wasser abgespalten, es entsteht ein Carbenium-Ion. Dieses stabilisiert sich unter Abgabe eines Protons vom benachbarten C-Atom, das dort zurückbleibende Elektronenpaar bildet die Doppelbindung im Propen (☞ Kap. 13.7).



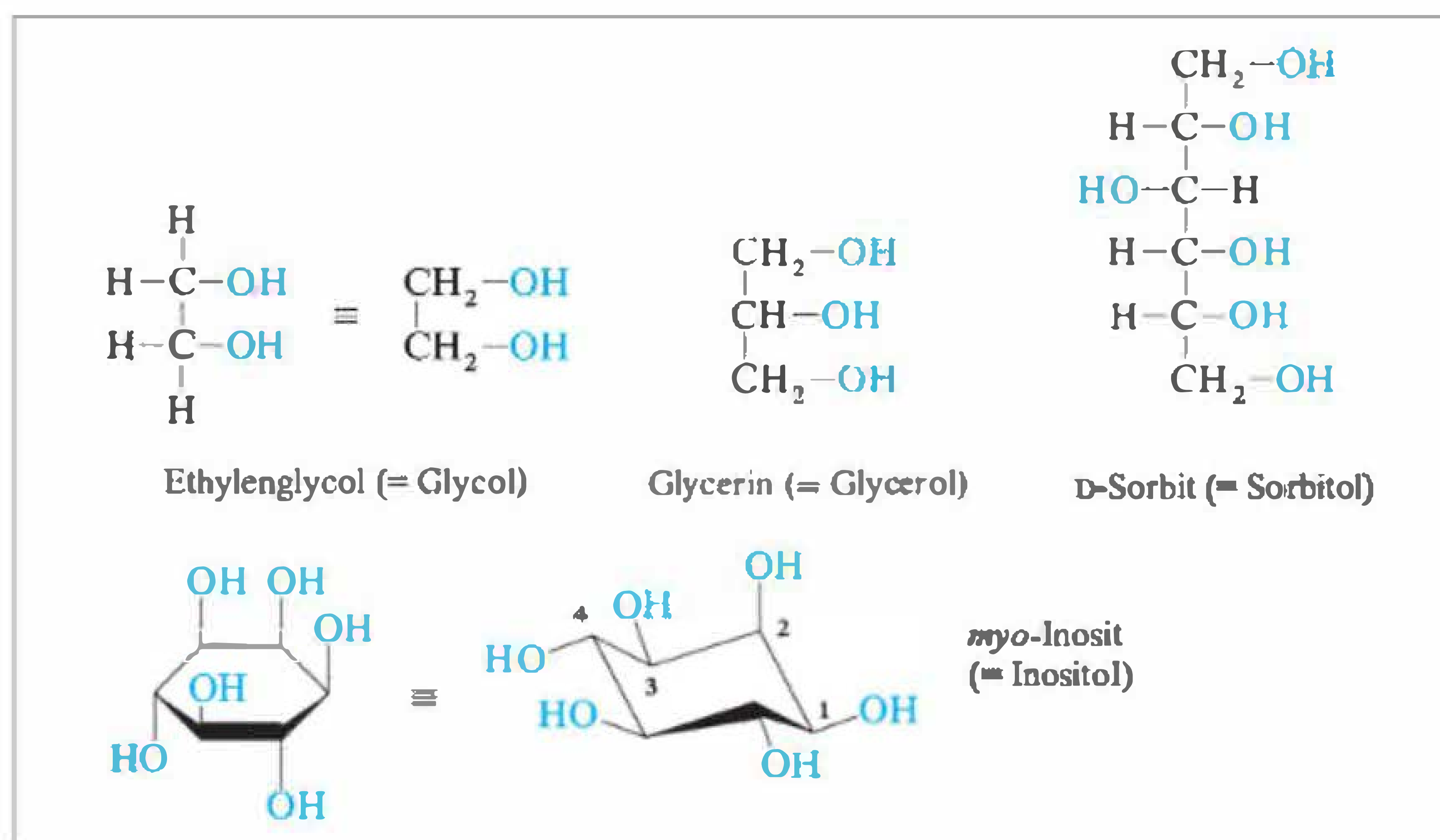
! Die Dehydratisierung eines Alkanols erfolgt säurekatalysiert.

13.1.3 Mehrwertige Alkanole und Phenole

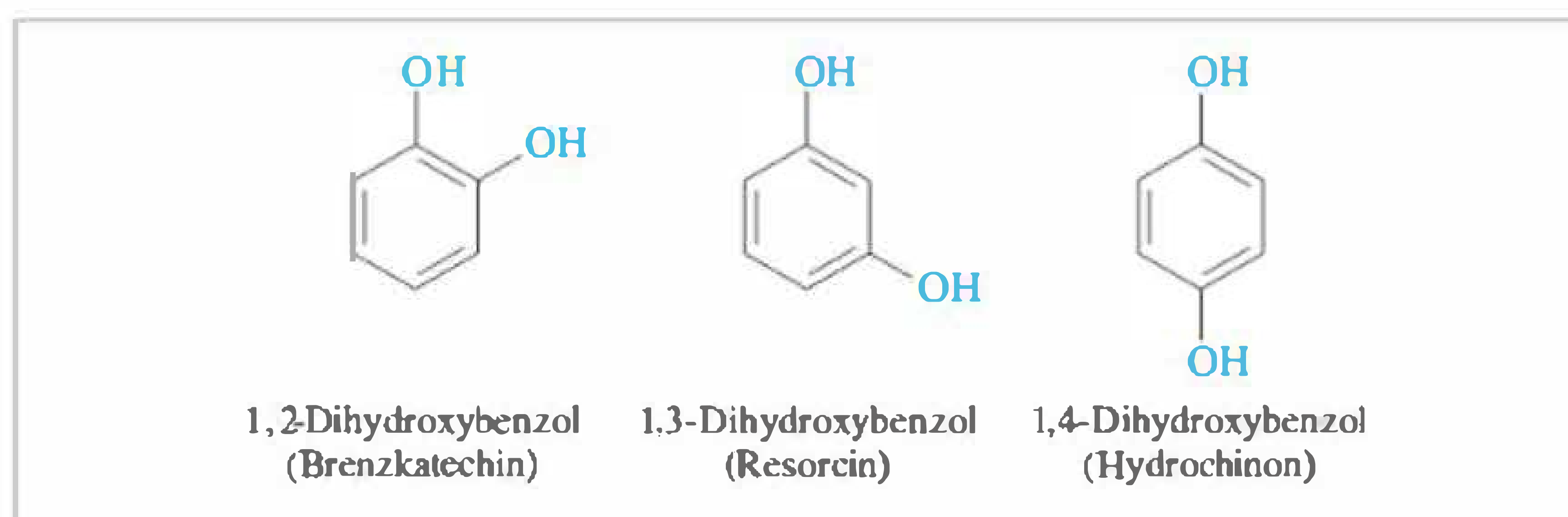
mehrwertige Alkohole

In einer Kohlenwasserstoffkette kann im Prinzip an jedem C-Atom ein H-Atom durch eine Hydroxygruppe substituiert sein. Die Zahl der OH-Gruppen im Molekül bestimmt die *Wertigkeit* des Alkohols, was nicht mit der Wertigkeit (= Oxidationsstufe) der Elemente in verschiedenen Verbindungen verwechselt werden darf. Ethylenglycol (1,2-Ethandiol, Glycol) ist der einfachste *zweiwertige* Alkohol und wird z. B. als Frostschutzmittel verwendet. Glycerin (engl. *glycerol*, 1,2,3-Propantriol), der einfachste *dreiwertige* Alkohol, ist Bestandteil der Neutralfette im Gewebe und der Glycerophospholipide der Zellmembran (☞ Kap. 17.2).

Bei längeren C-Ketten entstehen *Polyole*, die wie alle Verbindungen dieser Reihe durch die Häufung hydrophiler Gruppen gut wasserlöslich sind. Als Beispiele zu nennen sind D-Sorbit, das als Zuckerersatzstoff Verwendung findet (☞ Kap. 20), und *myo*-Inosit (= Inositol), dessen Triphosphat (IP_3) bei der zellulären Signalübermittlung eine wichtige Rolle spielt. Beides sind *sechswertige* Alkohole, denen ein Hexan- bzw. Cyclohexangerüst zugrunde liegt. Beim *myo*-Inosit stehen fünf der OH-Gruppen äquatorial und nur die an C-2 axial.

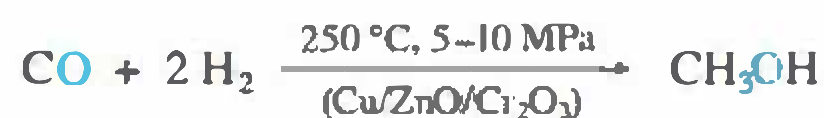


Ganz entsprechend existieren auch zwei- bzw. mehrwertige Phenole. Vom Phenol ausgehend, kann eine zweite OH-Gruppe die *ortho-*, *meta-* oder *para*-Stellung einnehmen. Die zugehörigen Verbindungen sind *Brenzkatechin* (engl. *catechol*), *Resorcin* und *Hydrochinon*.



13.1.4 Wo spielen Alkanole eine Rolle?

Niedere Alkanole. Der einfachste Alkohol, Methanol (Holzgeist), entsteht bei der Destillation von Holz in Abwesenheit von Luftsauerstoff. Heute gewinnt man Methanol großtechnisch durch katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid unter Druck. Methanol wird als Lösungsmittel (Lacke, Polituren) und für die Gewinnung von Formaldehyd zur Kunststoffherstellung verwendet. Es ist eine leicht brennbare Flüssigkeit und kommt auch als Benzinersatz für Verbrennungsmotoren in Frage *(Methanol-Auto)*.



$$CO + 2\,H_2 \xrightarrow[(Cu/ZnO/Cr_2O_3)]{250\,°C,\ 5-10\ MPa} CH_3OH$$

13



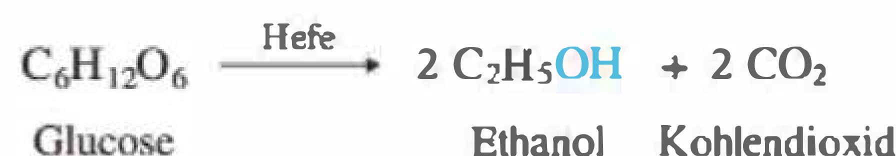
Methanol ist ein starkes Gift

Methanol führt schon in geringer Menge zu Vergiftungen, ca. 30 mL sind tödlich. Neben Rauscherscheinungen tritt eine Beeinträchtigung der Sehfähigkeit bis hin zur *Erblindung* ein. Ursache für die Degeneration des Sehnervs sind *Formaldehyd* und *Ameisensäure*, die durch metabolische Oxidation entstehen. Ameisensäure führt außerdem zu einer *Azidose*. Zur Therapie einer Methanolvergiftung setzt man eine hohe Dosis Ethanol ein. Es hat eine höhere Affinität zum Enzym *Alkoholdehydrogenase* (ADH) und hemmt die Oxidation von Methanol kompetitiv, so dass mehr Zeit verbleibt, das Methanol über die Lunge oder den Urin auszuscheiden.



$$\underset{\text{Methanol}}{H{-}CH_2OH} \xrightarrow[-2\,H]{ADH} \underset{\text{Formaldehyd}}{HCHO} \xrightarrow[-2\,H]{+H_2O} \underset{\text{Ameisensäure}}{HCOOH}$$

Ethanol (Weingeist) entsteht als Endprodukt bei der *alkoholischen Gärung* von Glucose durch Mikroorganismen (Hefen). Dieser Prozess ist dem Menschen seit Jahrtausenden bekannt, die Aufklärung der *Glykolyse* und der Einzelschritte, die zur Ethanolbildung führen, gehört zu den großen Leistungen der Biochemie im 20. Jahrhundert.



$$\underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{Hefe}} \underset{\text{Ethanol}}{2\ C_2H_5OH} + \underset{\text{Kohlendioxid}}{2\ CO_2}$$

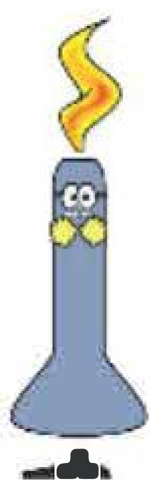
Durch *Gärprozesse* kann man Ethanol nur bis zu einem Gehalt von 15 Vol.-% anreichern, die produzierenden Organismen bringen sich durch das gebildete Ethanol selbst um. Ein höherer Gehalt lässt sich erreichen, wenn man die Gärlösung destilliert (in der Spirituosenindustrie: *„brennen"*). Das so gewonnene Ethanol enthält auch bei sorgfältigem Arbeiten immer noch ca. 4% Wasser, da 96%iges Ethanol niedriger siedet (78,15 °C, *azeotropes Gemisch*) als reines Ethanol (78,30 °C). Um wasserfreies Ethanol (absoluten Alkohol) zu erhalten, muss man das Restwasser mit Trockenmitteln (z.B. CaO) binden. Um Missbrauch auszuschließen, wird das technische Ethanol durch schwer abtrennbare Zusätze (z. B. Pyridin oder Kohlenwasserstoffe) ungenießbar gemacht (*„vergällt"*). 70%-iges Ethanol wirkt *keimtötend* (desinfizierend). Es wird auch zur Konservierung von Früchten (Rumtopf) verwendet. Sog. Bioethanol gewinnt man aus nachwachsenden Rohstoffen (Getreide, Zuckerrohr), es wird bis zu 10% dem Benzin (E 10) beigemischt.

absoluter Alkohol



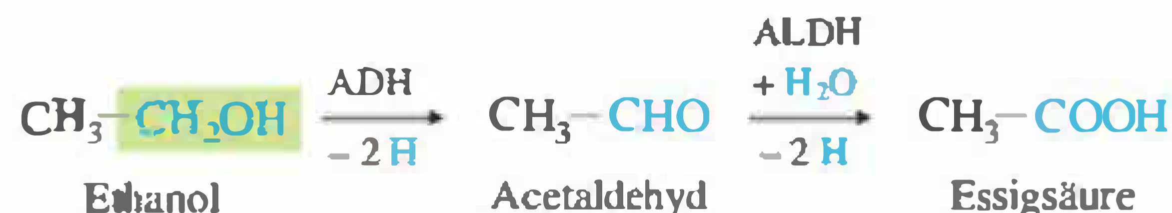
Ethanol ist giftig und macht süchtig

Die letale Ethanolkonzentration liegt bei ca. 4‰ (4 mg/mL im Blut). Die Giftwirkung äußert sich in zunehmender Euphorie, Enthemmung, Desorientierung, Sprachstörungen sowie verminderter Urteilskraft und führt im fortgeschrittenen Stadium zum Koma („Komasaufen"). Ethanol erweitert die Blutgefäße und erzeugt deshalb ein Wärmegefühl, obwohl die Körpertemperatur eher absinkt. Die Zufuhr von ca. 60 g Ethanol pro Tag über einen längeren Zeitraum führt zur Abhängigkeit (Alkoholismus) mit der Folge erheblicher Schäden der Leber und des Nerven-/Sinnessystems. Eine Flasche Wein, 2 L Bier oder 2 – 3 Gläser Whisky entsprechen dieser Menge. Schon ein Viertel der Menge reicht, um den Alkoholspiegel des Bluts auf über 0,5‰ zu bringen. Ethanol wird schnell aus dem Magen und oberen Dünndarm resorbiert und in der Leber durch die *Alkohol-Dehydrogenase* (ADH) in Acetaldehyd und weiter durch die *Aldehyd-Dehydrogenase* (ALDH) in Essigsäure (Acetat) umgewandelt. Der Ethanolabbau erfolgt linear (ca. 7 – 10 g pro Stunde, ☞ Kap. 12.2.1 und 12.4), weil er durch die erforderliche Nachlieferung des Coenzyms NAD$^{\oplus}$ für das Enzym ADH limitiert ist. Die eigentliche toxische Wirkung geht vom primär entstehenden Acetaldehyd aus. Ethanol kann außerdem zur Krebsentstehung beitragen, es ist ein *Kokarzinogen*.



13

Für den Schnelltest bei Autofahrern verwendet man heute *Handmessgeräte*, die in Abhängigkeit vom Ethanolgehalt in der Atemluft nicht mehr Farbreaktionen auslösen, sondern auf Potenzialänderungen zwischen zwei Elektroden reagieren. Diese Geräte sind genauer und wiederholt einsetzbar.

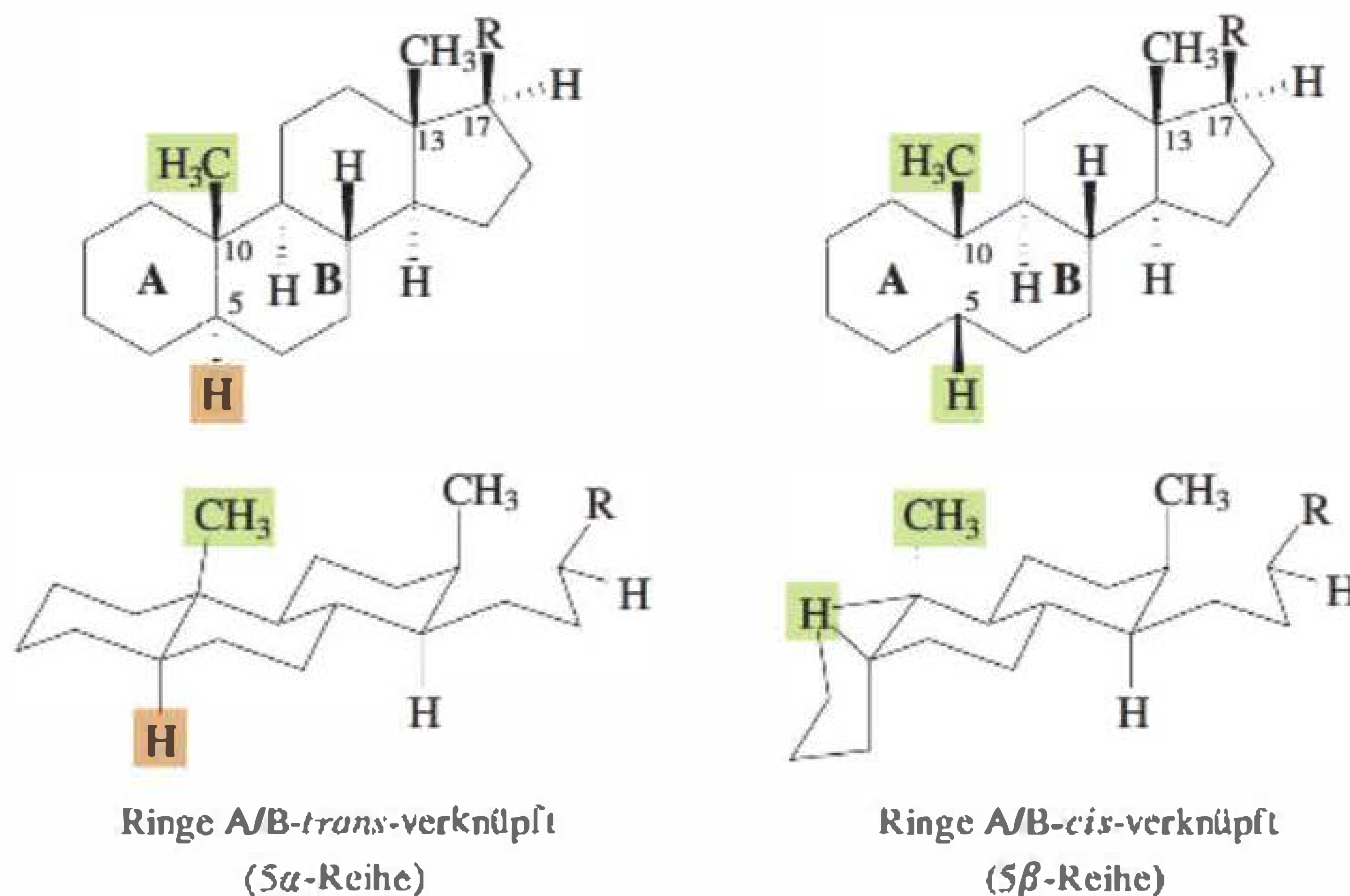


Cholesterin und Östradiol. *Steroide* sind eine umfangreiche Gruppe natürlich vorkommender Verbindungen, die eine große Wirkungsvielfalt aufweisen. Von der Biosynthese her sind es Isoprenoide (☛ Kap. 11.5.4). Zu den Steroiden gehören z. B. Herzglykoside, Sexualhormone, Gallensäuren, Nebennierenhormone.

Steroide

Steran

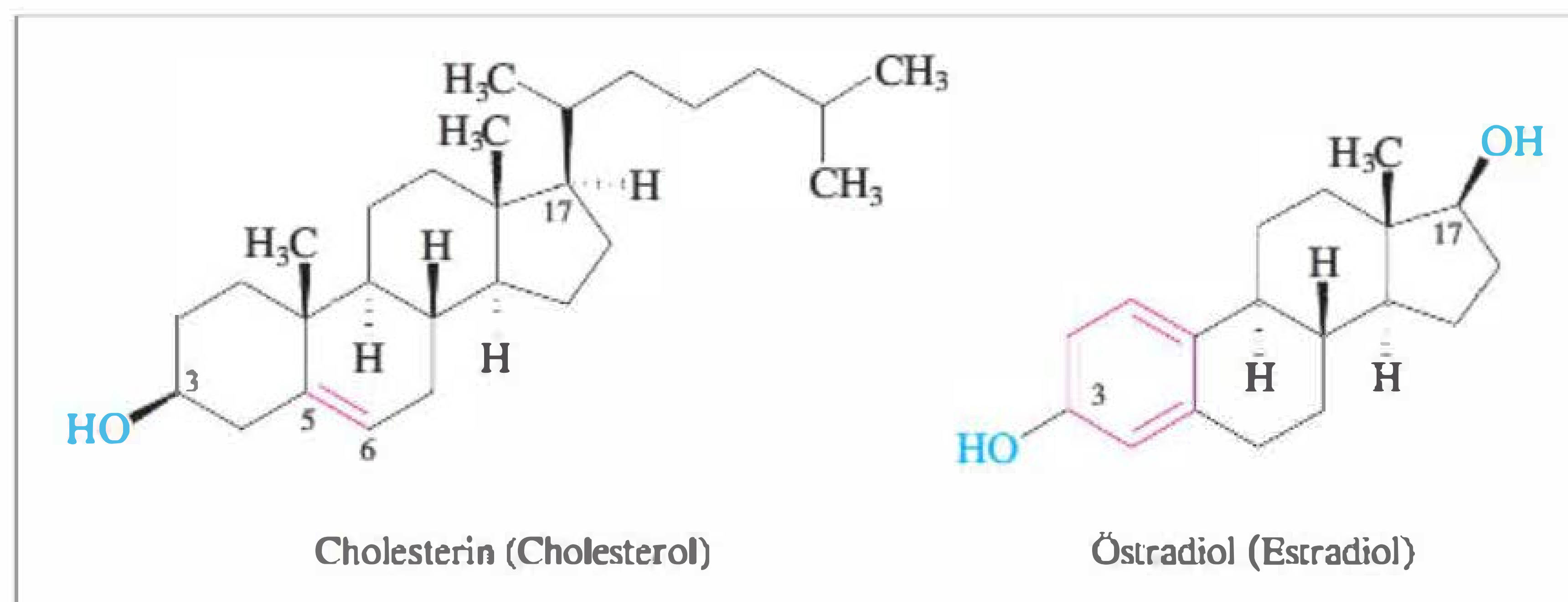
Ihr Grundgerüst leitet sich vom tetracyclischen Steran ab (☛ Kap. 11.3.3). Unter Anfügen von Methylgruppen an C-10 und C-13 des 5α-Gonans und einer Kohlenwasserstoffkette R an C-17 ergeben sich typische Steroid-Grundgerüste, die in Keilstrich- und Sesselform-Schreibweise angegeben sind. Letztere zeigt, dass das Molekül bei der A/B-*trans*-Verknüpfung gestreckt gebaut ist (5α-Reihe, Formeln auf der linken Seite). Die Ringe A/B können aber auch cis-verknüpft sein (5β-Reihe, Formeln auf der rechten Seite), dann ist das Molekül an dieser Stelle gewinkelt gebaut. Substituenten oder H-Atome, die bei dieser Schreibweise oberhalb der Ringbene liegen, werden als *β-Substituenten* bezeichnet, die unterhalb als *α-Substituenten*. Beide Grundgerüste enthalten zwei β-Methylgruppen, die sog. angularen Methylgruppen (lat. *angulus* = Winkel). Das Wasserstoffatom an C-5 ist in der linken Formel *5α*- (orange) und in der rechten *5β*- (grün) orientiert. Daraus ergeben sich zwei Familien von Steroiden mit völlig unterschiedlichen Eigenschaften. Zur *5α*-Reihe gehören viele *Steroidhormone*, zur *5β*-Reihe die *Gallensäuren*, die in der Lage sind, Fette zu emulgieren.



Cholesterin

Cholesterin (engl. *cholesterol*) ist das bekannteste Steroid und am weitesten verbreitet. Es kommt in fast allen Geweben vor. Cholesterin ist ein sekundärer Alkohol mit einer *β*-ständigen OH-Gruppe an C-3, zusätzlich enthält es an C-5/C-6 eine olefinische Doppel-

bindung, die leicht mit Brom reagiert (Additions-Reaktion, ☞ Kap. 11.5.3). Durch die Doppelbindung gibt es bei den Ringen A/B keine *cis/trans*-Isomerie mehr. Für die C_8-Seitenkette an C-17 ist die Zickzack-Konformation angegeben. Hinsichtlich der Löslichkeit muss man das Cholesterin als *lipophil* einstufen, es gehört zur Substanzklasse der Lipide.



Cholesterin (Cholesterol) Östradiol (Estradiol)

Östradiol

Östradiol (engl. *estradiol*) gehört zu den Steroidhormonen und ist u. a. an der Ausprägung der sekundären weiblichen Geschlechtsmerkmale und an der Steuerung des weiblichen Zyklus beteiligt. Es leitet sich wie alle Steroidhormone vom Cholesterin ab. Ring A im Cholesterin wurde unter Abspaltung der angularen Methylgruppe an C-10 aromatisiert, entsprechend ist die OH-Gruppe an C-3 jetzt phenolisch. Ferner fehlt die C_8-Seitenkette, stattdessen findet man eine sekundäre β-OH-Gruppe an C-17.

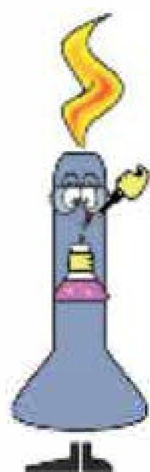


Cholesterin und Arteriosklerose

Cholesterin ist deshalb so bekannt, weil seine Ablagerung in den Blutgefäßen zu Arteriosklerose und als Folge zu Herz-Kreislauf-Erkrankungen (z.B. Herzinfarkt) führen kann. Cholesterin ist in vielen Nahrungsmitteln enthalten (z.B. Eigelb), so dass es leicht zu einem Überangebot kommt. Der menschliche Körper enthält 200–300 g Cholesterin in verschiedenen Geweben. Cholesterin zirkuliert im Blut und wird durch *Lipoproteine* in Lösung gehalten. LDL (engl. *low density lipoprotein*) transportiert Cholesterin von der Leber, dem Hauptort der Biosynthese, in andere Gewebe, wo es z.B. in Steroidhormone oder Gallensäuren umgewandelt oder als Membranbaustein gebraucht wird. LDL gibt Cholesterin an der Membran der Zellen ab. HDL (engl. *high density lipoprotein*) ist ein „Cholesterinfänger", es transportiert überschüssiges Cholesterin z. B. von Membranoberflächen zurück in die Leber. Höhere HDL-Werte gehen mit einem niedrigeren Risiko einher, eine koronare Herzerkrankung auszubilden. Dagegen sind hohe Konzentrationen von LDL im Blut unerwünscht, weil es zu Cholesterinablagerungen kommen kann, vor allem wenn die Cholesterinweitergabe von LDL an die Zellen gestört ist. Therapeutisch versucht man in solchen Fällen, den Serum-Cholesterinspiegel durch eine Diät oder durch Verabreichung von Hemmstoffen der Cholesterinbiosynthese zu senken.

Vitamine

Vitamine mit OH-Gruppen. Vitamine sind kleine organische Moleküle, die mit der Nahrung aufgenommen werden müssen. Sie sind eine biologisch definierte, aber keine chemisch einheitliche Stoffgruppe. Man unterscheidet fettlösliche (lipophile) und wasserlösliche (hydrophile) Vitamine, die mit verschiedenen Buchstaben des Alphabets bezeichnet werden.

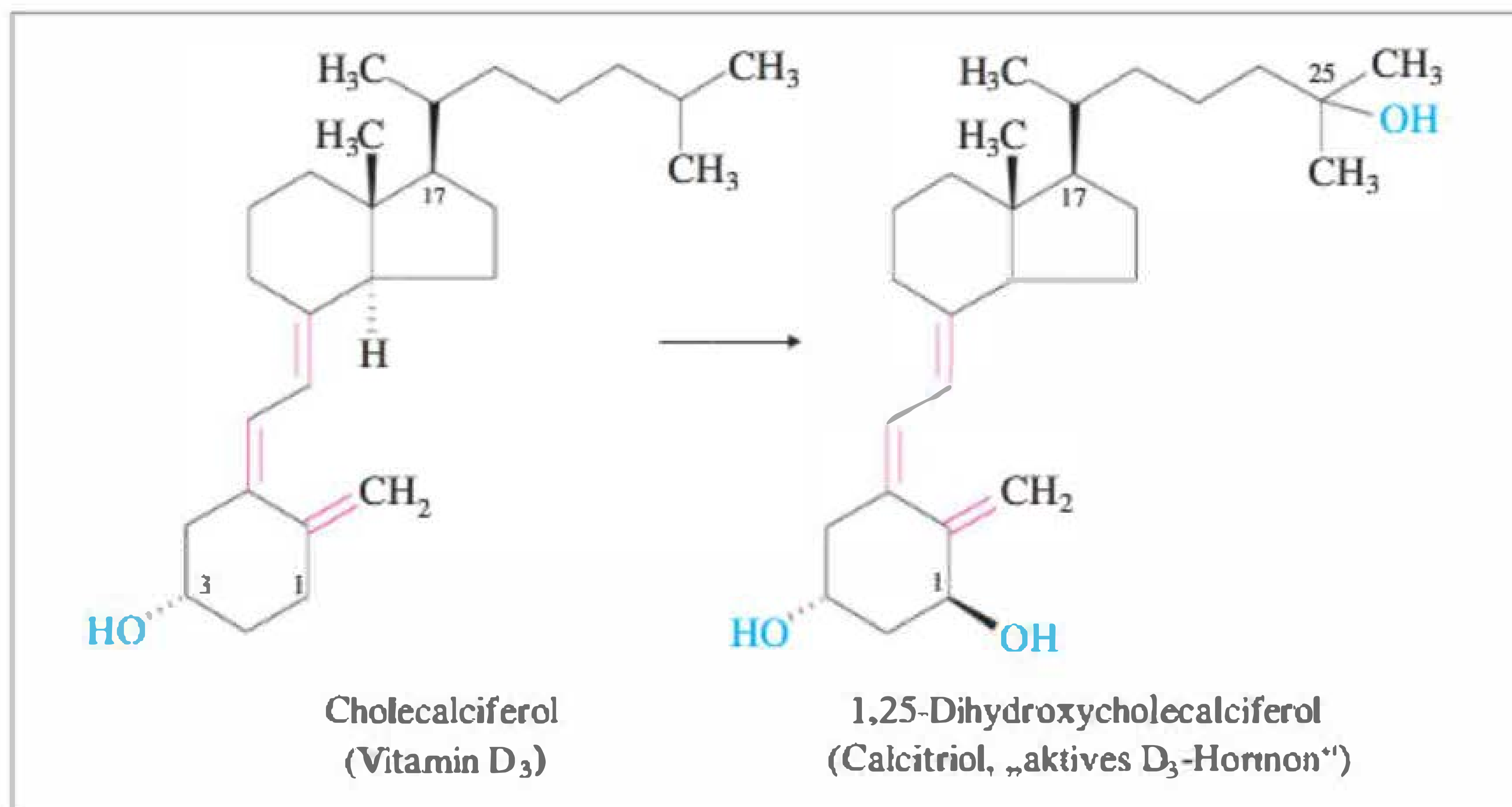


In diesem Buch finden Sie die Vitamine nicht in einem eigenen Kapitel, sondern dort, wo die chemische Struktur zu dem passt, was Sie auf der Basis der bisher abgehandelten Themen nachvollziehen und verstehen können. Angaben zur biologischen Funktion z.B. als Coenzym oder Antioxidans sowie der Bezug zur Medizin werden ergänzt.

Vitamin D_3, ein sekundärer Alkohol, kommt im Fischleberöl reichlich vor und gehört zu den fettlöslichen Vitaminen, d.h., ein Überangebot kann Schaden anrichten. Vitamin D_3 entsteht beim Menschen aus 7-Dehydrocholesterin in der Haut im Zuge einer lichtabhängigen Reaktion. Die eigentliche Wirkform ist 1,25-Dihydroxycholecalciferol, ein dreiwertiger

Alkohol, der in Niere und Leber aus Cholecalciferol hervorgeht. In seiner aktiven Form reguliert Vitamin D_3 den Blutcalciumspiegel und gewährleistet den Aufbau und Erhalt funktionstüchtiger Knochen.

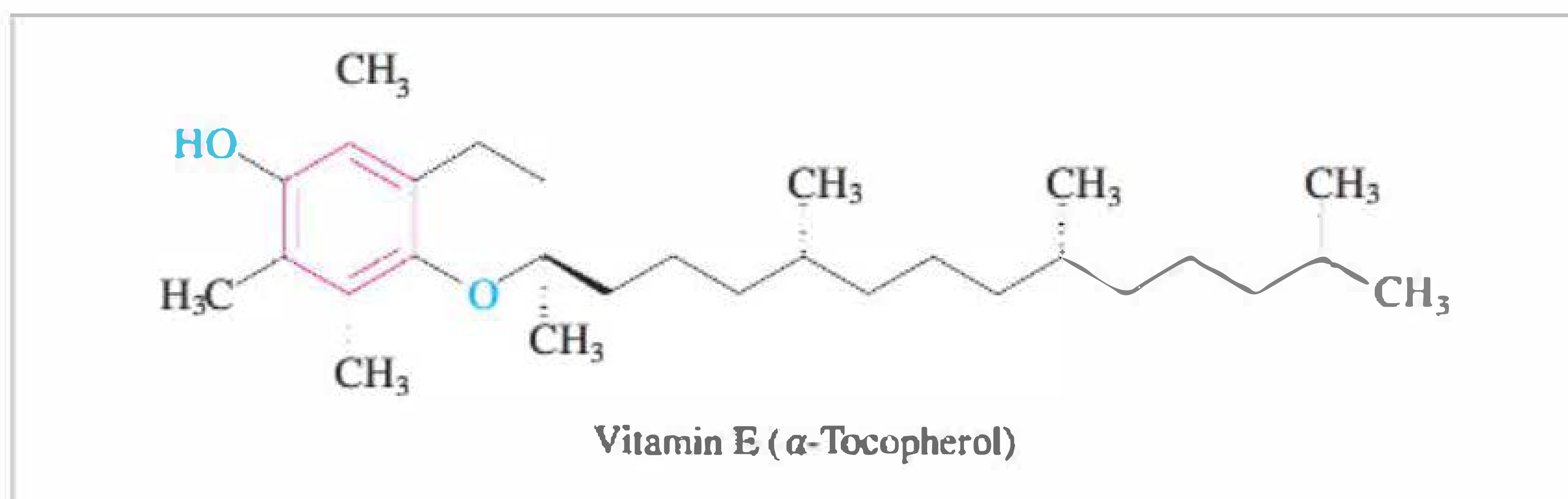
Vitamin D_3



Cholecalciferol (Vitamin D_3) 1,25-Dihydroxycholecalciferol (Calcitriol, „aktives D_3-Hormon")

Vitamin E ist ein Sammelbegriff für lipophile, strukturell sehr ähnliche Substanzen mit *antioxidativer* Wirkung. Abgebildet ist das α-*Tocopherol*. Es enthält wie alle Vertreter dieser Stoffgruppe ein Hydrochinon, das auf einer Seite als Ether in eine Isopren-Seitenkette eingebunden ist. Vitamin E schützt u. a. ungesättigte Fettsäuren in Membranlipiden und Lipoproteinen vor einer Zerstörung durch Peroxidbildung (☛ Kap. 11.4.3). Daher ist es hautwirksam, schützt die Zellen der Blutgefäße vor Cholesterinablagerungen und beeinflusst die Blutgerinnung.

Vitamin E



Vitamin E (α-Tocopherol)

Checkliste

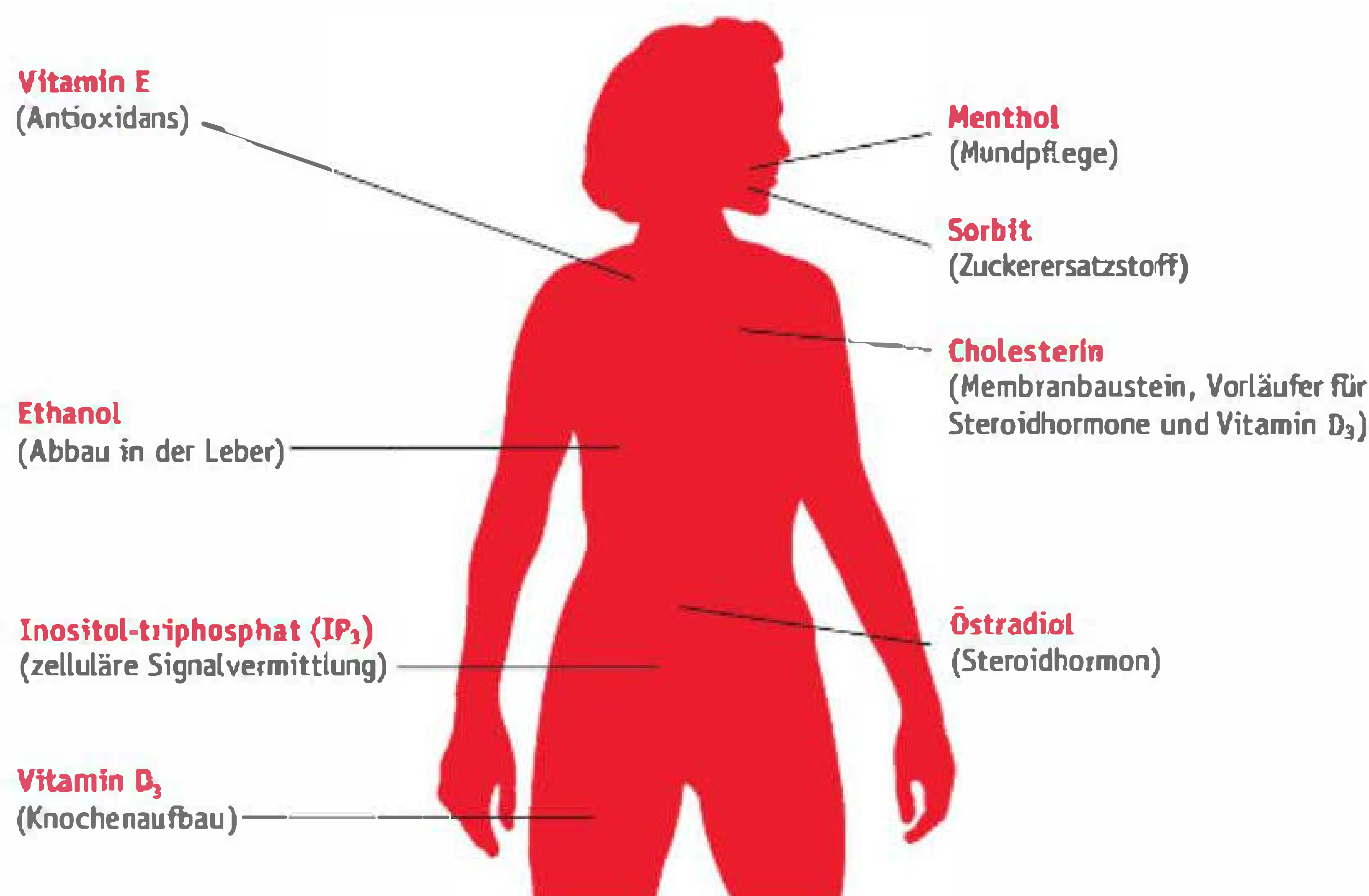
Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
Alkanole (Alkohole) – amphoter – Hydroxygruppe – Wasserstoffbrückenbindung – primäre, sekundäre, tertiäre Alkanole – mehrwertige Alkohole – Dehydrierung – Dehydratisierung – Phenole – Phenolat – Mesomerie – elektrophile Substitution – Steroid – Antioxidans – Vitamine.

Aufgaben

1. Vom *Butanol* existiert ein viertes Konstitutionsisomer, das in Tabelle 13/1 fehlt. Geben Sie seine Struktur und seinen systematischen Namen an und formulieren Sie sein Oxidationsprodukt!
2. Welche Struktur hat *1-Octanol*? Wie schätzen Sie seine Wasserlöslichkeit ein?
3. Zeichnen Sie die Formeln und klassifizieren Sie folgende Alkanole als primär, sekundär oder tertiär:
   a) 5-Chlor-4-methyl-2-hexanol
   b) 2,2-Dimethylcyclobutanol
   c) 1,4-Butandiol
4. Ein Inhaltsstoff des Thymians ist *Thymol* (2-Isopropyl-5-methylphenol), und einer des Pfefferminzöls heißt *Menthol* (2-*trans*-Isopropyl-5-*cis*-methylcyclohexanol). Geben Sie die Strukturformeln an und zeichnen Sie für Menthol zusätzlich den Cyclohexanring in der Sesselform!
5. Formulieren Sie die Umsetzung von *Ethanol* mit *Natrium* und benennen Sie die Reaktionsprodukte!
6. Die Kinetik des Ethanolabbaus im Blut ist pseudonullter Ordnung (☛ Kap. 12.2.1). Was bedeutet dies in der Praxis und was ist der Grund dafür?
7. Ordnen Sie folgende Verbindungen nach Acidität: *Phenol*, *Cyclohexanol*, *Salzsäure*, *Essigsäure*!
8. Warum ist Phenol acider als Cyclohexanol?
9. Siedet *n-Butanol* höher oder niedriger als *tert-Butanol*? Begründen Sie die Antwort!
10. Formulieren Sie die Dehydratisierung des *Cyclohexanols*! Wie heißt das Reaktionsprodukt?
11. Wie sind die Ringe B/C und C/D im *Cholesterin* verknüpft?
12. Worin unterscheiden sich Cholesterin und Östradiol in ihrer Struktur?

Bedeutung für den Menschen

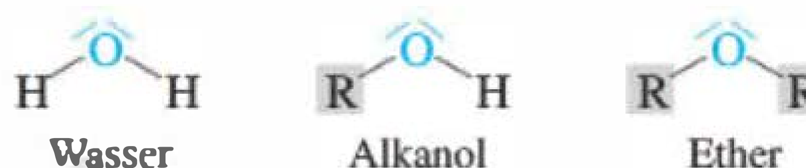
Alkohole



13.2 Ether

13.2.1 Nomenklatur und Eigenschaften

Sind beide H-Atome des Wassers durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt, so gelangt man zur Substanzklasse der *Ether*.



Alkoxyalkane

symmetrische, unsymmetrische Ether

Nomenklatur. Aliphatische Ether werden bei der Namensgebung als Alkane mit einem Alkoxy-Substituenten behandelt (Alkoxyalkane). In der älteren Literatur werden Ether nach den am O-Atom hängenden Resten bezeichnet oder tragen Trivialnamen. Das Sauerstoffatom bildet mit zwei Einfachbindungen eine Brücke zwischen zwei C-Atomen, die zu aliphatischen oder aromatischen Resten gehören können. Ferner gibt es symmetrische und unsymmetrische Ether. Ether haben die allgemeine Summenformel $C_nH_{2n+2}O$ und sind daher Konstitutionsisomere der Alkanole mit entsprechender Anzahl C-Atome (z. B. 1-Butanol/Ethoxyethan).

symmetrische Ether

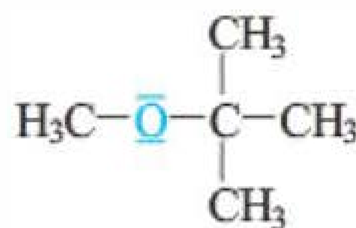


Metboxymethan (Dimethylether)

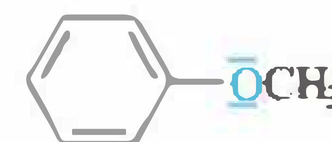


Ethoxyethan (Diethylether = „Äther")

unsymmetrische Ether



2-Methoxy-2-methylpropan (Methyl-*tert*-butylether)



Methoxybenzol (Anisol)

Methoxygruppe

Ether, die sich vom Methanol ableiten, enthalten den Rest $-OCH_3$ (Methoxygruppe). Die Methylierung einer Hydroxygruppe zur Methoxygruppe ist enzymatisch durch ein *„aktives Methyl"* möglich (☞ Kap. 13.3.2), deshalb besitzen manche Naturstoffe dieses Strukturelement.



Auch cyclische Ether sind bekannt. Die Ringe enthalten außer C-Atomen auch Sauerstoff und gehören damit zu den Heterocyclen (vgl. ☞ Kap. 21). Angegeben sind die systematischen Namen und darunter andere Bezeichnungen in Klammern.



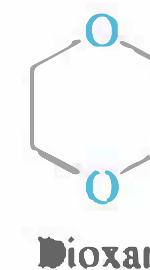
Oxacyclopropan (Oxiran, Epoxid, Ethylenoxid)



Oxacyclopentan (Tetrahydrofuran)



Oxacyclohexan (Tetrahydropyran)



Dioxan

Siedepunkte. Da Ether untereinander keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, liegen ihre Siedepunkte *unter* denen isomerer Alkanole und ähnlich denen von Alkanen mit vergleichbarer Molmasse (Tab.13/3). Ether sind meist *nicht* mit Wasser mischbar, so bilden Diethylether und alle höheren Ether mit Wasser zwei Phasen. Lediglich Dimethylether oder Dioxan sind hier Ausnahmen.

Tab. 13/3 Vergleich der Siedepunkte.

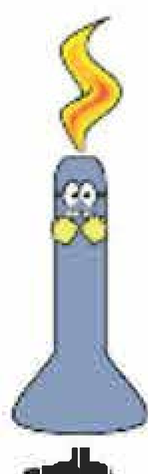
Name	Formel	Molmasse (g/mol)	Siedepunkt (°C)
n-Butanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2–OH$	74	118
Diethylether	$CH_3CH_2–O–CH_2CH_3$	74	35
n-Pentan	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	72	36

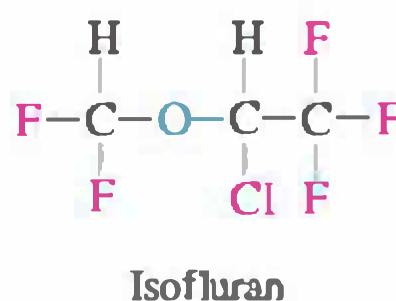


Inhalationsnarkotika

Äther (= Diethylether) wurde früher als Narkosemittel verwendet, weil eine Narkose ohne großen apparativen Aufwand zu erreichen ist und Äther eine große Narkosebreite besitzt, d.h. der Patient bei einer Überdosierung nicht unmittelbar gefährdet wird. Entdeckt wurden seine Eigenschaften 1846 von einem Zahnarzt in den USA.

3–4 Vol.-% Äther in der Atemluft sind erforderlich, um die narkotische und muskelrelaxierende Wirkung zu erreichen und aufrechtzuerhalten. Wegen der Explosionsgefahr von Äther/Luft-Mischungen und postnarkotischem Erbrechen verwendet man heute nicht brennbare halogenierte Äther wie z.B. Isofluran oder, um den Chloranteil zu vermeiden, Sevofluran. Beides sind farblose Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck, die sich durch rasches An- und Abfluten auszeichnen.





Isofluran

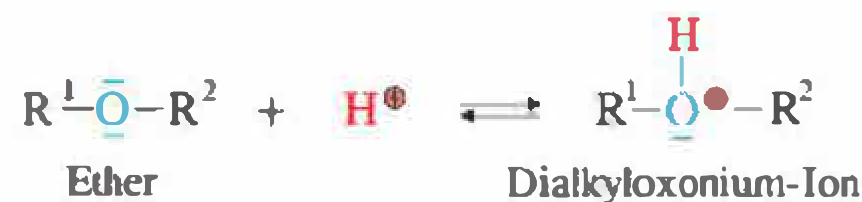


Sevofluran

Weitere Narkosemittel im klinischen Einsatz sind Halothan (☞ Kap. 11.4.2), Lachgas (N_2O) und Xenon. Oft werden mehrere der Substanzen gemeinsam eingesetzt. Die Verbindungen verteilen sich zwischen Atemluft und Blut, werden wegen ihrer Lipophilie an neuronale Membranen angelagert und ändern deren physikalisch-chemische Eigenschaften. Xenon bietet viele Vorteile und ist sehr umweltfreundlich. Weil eine Xenon-Narkose über die Atemluft zu teuer ist, wird es in gelöster Form (Fettemulsion) neuerdings intravenös appliziert.

13.2.2 Reaktionen

Säure-Base-Verhalten. Ether sind schwache Basen. In Gegenwart starker Säuren lagert sich ein Proton an das negativ polarisierte O-Atom an. Das gebildete *Dialkyloxonium-Ion* ist eine starke Säure.

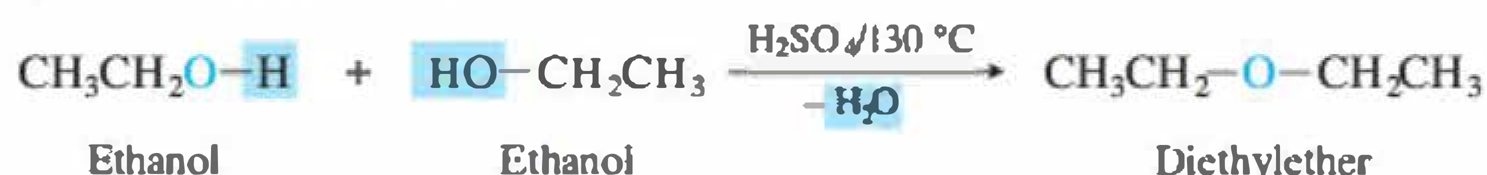


13

Darstellung. Die Darstellung von Ethern gelingt durch Abspaltung von Wasser (Kondensation) aus zwei Molekülen eines primären oder sekundären Alkanols in Gegenwart katalytischer Mengen von Schwefelsäure. Im Fall von Ethanol muss man bis auf 130 °C erhitzen. Mit dieser Methode lassen sich nur *symmetrische Ether* darstellen. Bei höherer Temperatur (> 180 °C) wird Wasser eliminiert, es entsteht Ethen (☛ Kap. 13.7).

Will man *unsymmetrische Ether* aufbauen, so gelingt dies durch Umsetzung eines *Alkoxids* mit einem *Iodalkan*, hierbei handelt es sich um eine nucleophile Substitutionsreaktion (☛ Kap. 13.6).

Symmetrische Ether:

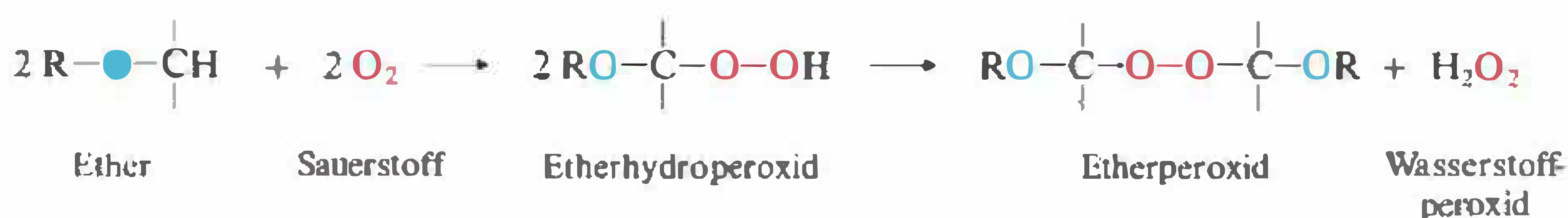


Unsymmetrische Ether:



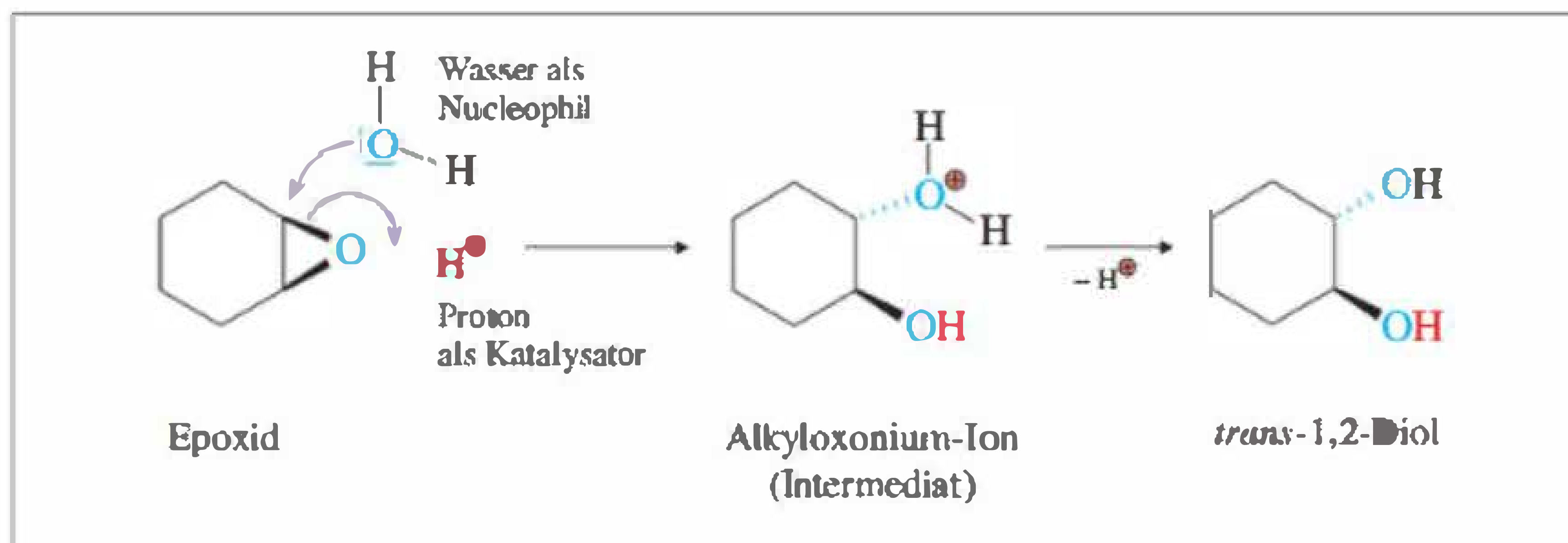
Peroxid

Reaktivität. Ether sind vergleichsweise reaktionsträge. Einige reagieren jedoch nach einem radikalischen Mechanismus mit Luftsauerstoff zu Hydroperoxiden und Peroxiden (☛ Kap. 11.4.3), die in fester Form explosiv sind. Zur Vermeidung der Peroxidbildung werden Ether in braunen Flaschen aufbewahrt und mit *Antioxidanzien* versetzt.



Nucleophil

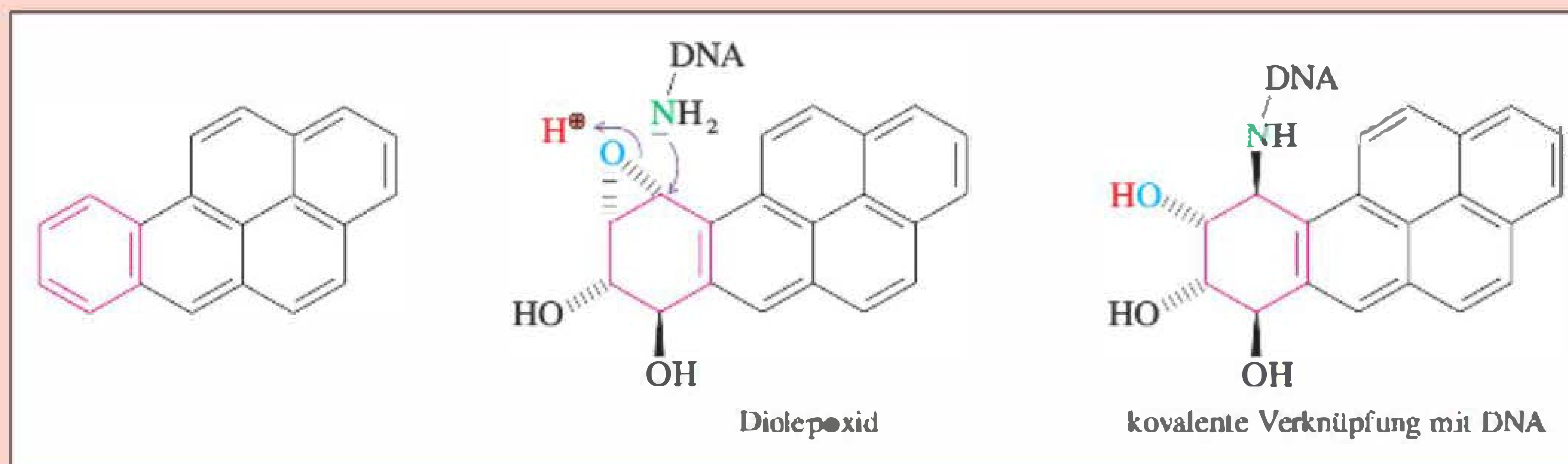
Epoxide. *Oxacyclopropane (Oxirane, Epoxide)* sind wegen des gespannten Dreirings sehr reaktiv und werden unter Säurekatalyse leicht von einem *Nucleophil* angegriffen. Nucleophile sind Teilchen, die mit einem freien Elektronenpaar ein Kohlenstoffatom angreifen können (☛ Kap. 11.1.4). Ist Wasser das Nucleophil, entsteht ein 1,2-Diol. Da der Angriff des Wassers von der Rückseite erfolgt, ist das Diol *trans*-konfiguriert. Epoxide wirken aufgrund ihrer Reaktivität häufig kanzerogen.





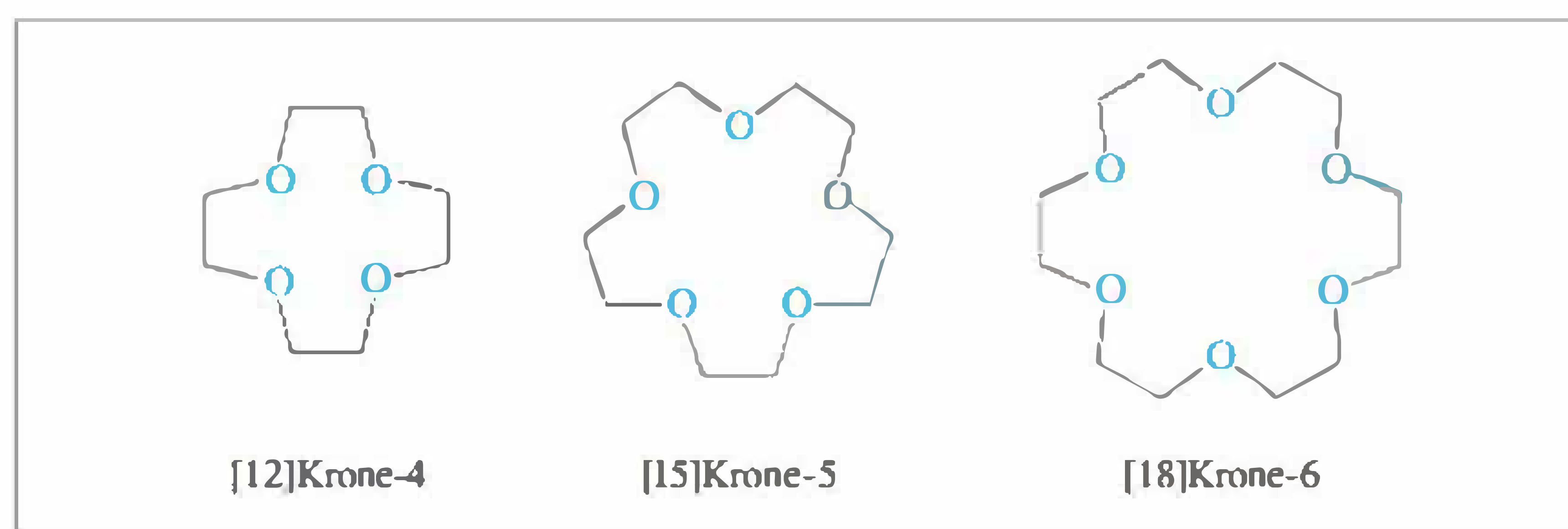
Benzpyren und Krebs

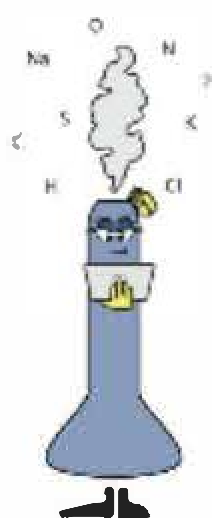
Die Reaktion an einem reaktiven Epoxid spielt beim krebserzeugenden Benzpyren eine Rolle (☞ Kap. 11.7.2), das z.B. im Zigarettenrauch enthalten ist. Es wird durch Oxygenasen zu einem Diolepoxid „aktiviert", das von einer nucleophilen Aminogruppe ($-NH_2$) der DNA (Desoxyribonucleinsäure) am Epoxid angegriffen und kovalent mit ihr verknüpft wird. Die DNA ist dann alkyliert, was einer Mutation gleichkommt. Als Folge kann eine gesunde Zelle zu einer Krebszelle entarten.



13.2.3 Kronenether

Es gibt cyclische Ether mit mehreren Ethergruppen im Molekül. Die sog. Kronenether bauen sich aus 1,2-Ethandiol-Einheiten auf und werden synthetisch hergestellt. Sie besitzen ungewöhnliche Lösungseigenschaften für Alkalisalze. Ihren Namen verdanken sie ihrer kronenähnlichen dreidimensionalen Struktur. Sie werden als [X]Krone-Y bezeichnet, wobei X die Gesamtzahl der Atome im Ring und Y die Zahl der Sauerstoffatome im Ring angibt.



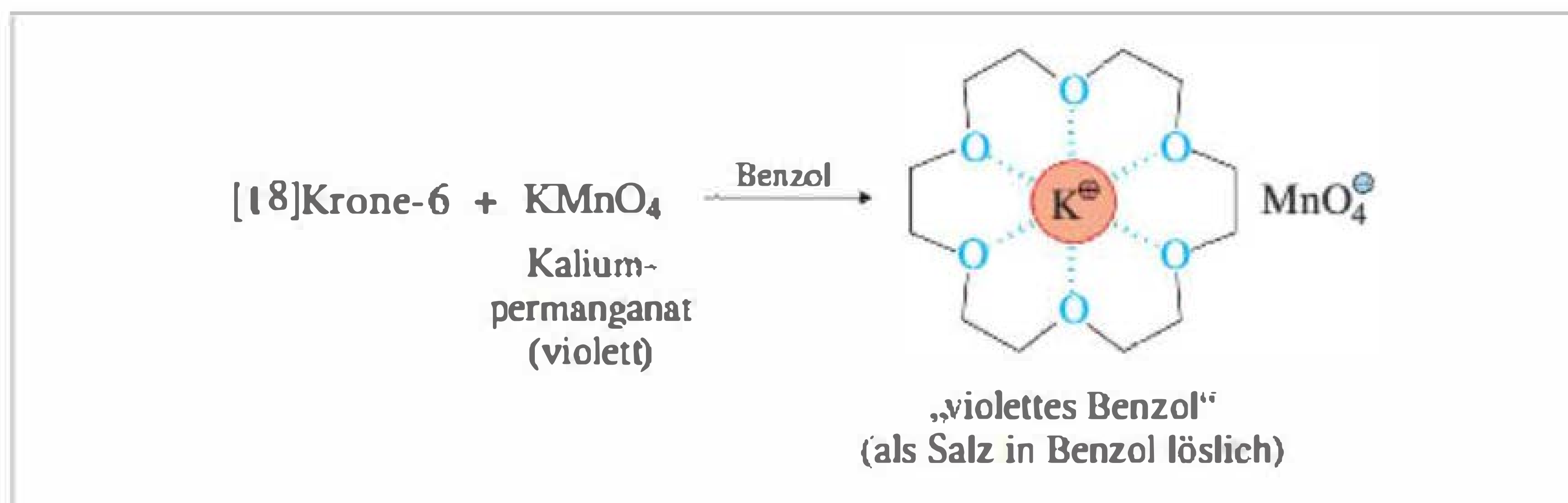


Kronenether sind lipophile Verbindungen, d. h., sie lösen sich vornehmlich in organischen Lösungsmitteln und nur wenig in Wasser. Sie haben die Fähigkeit, Alkali-Ionen wie z.B. $Li^{\oplus}$, $Na^{\oplus}$ oder $K^{\oplus}$ zu komplexieren. Diese Kationen werden wie in einem Käfig fixiert, die Bindung ist eine Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Kation und den negativ polarisierten Sauerstoffatomen. Die nach innen gerichteten Sauerstoffatome des Kronenethers hüllen das Kation ein, der Gesamtkomplex ist einfach positiv geladen und extrem lipophil. Welcher Kronenether welches Kation komplexiert, hängt vom Durchmesser des Kations und von der Größe des Hohlraums im Kronenether ab. [12]Krone-4 komplexiert bevorzugt $Li^{\oplus}$, [15]Krone-5 bevorzugt $Na^{\oplus}$ und [18]Krone-6 bevorzugt $K^{\oplus}$.

Die hydrophilen Eigenschaften eines Kations werden durch die Komplexbildung „maskiert" (☞ Kap. 10.5). Man kann Salze, z.B. das violette Kaliumpermanganat ($KMnO_4$), mit [18]Krone-6 in Benzol auflösen, was ohne den Kronenether nicht gelingt. Der Kronenether wird zum sog. Phasentransfer-Katalysator. Er ermöglicht in unserem Beispiel, dass Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel in benzolischer Lösung reagieren kann, weil das Anion $MnO_4^{\ominus}$ dem Kation $K^{\oplus}$ wegen des Verbots einer Ladungstrennung in die organische

Phasentransfer-Katalysator

Phase folgt. Ohne [18]Krone-6 läuft die Oxidation gar nicht oder sehr langsam ab, d. h., durch den Kronenether wird die Reaktion in der organischen Phase beschleunigt.



Wirt-Gast-Beziehung. Kronenether sind ein einfaches Modell für die *molekulare Erkennung*, die es sonst nur bei den wesentlich komplexer gebauten Enzymen gibt. Ein Wirt (hier Kronenether) erkennt einen zu ihm passenden Gast (hier Alkali-Ion), es bildet sich ein Wirt-Gast-Komplex, der z.B. für Studien zum Ionentransport durch Zellmembranen genutzt werden kann. Dieses Prinzip haben Chemiker der Natur abgeschaut. Es gibt sog. *Polyether-Antibiotika* (z.B. Nonactin, Monensin), deren Wirkung auf einer Störung des Ionentransportes beruht.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s.a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
Alkoxyalkane – Dialkylether – symmetrische, unsymmetrische Ether – Methoxygruppe – Peroxid – cyclische Ether – Nucleophil – Kronenether.

Aufgaben

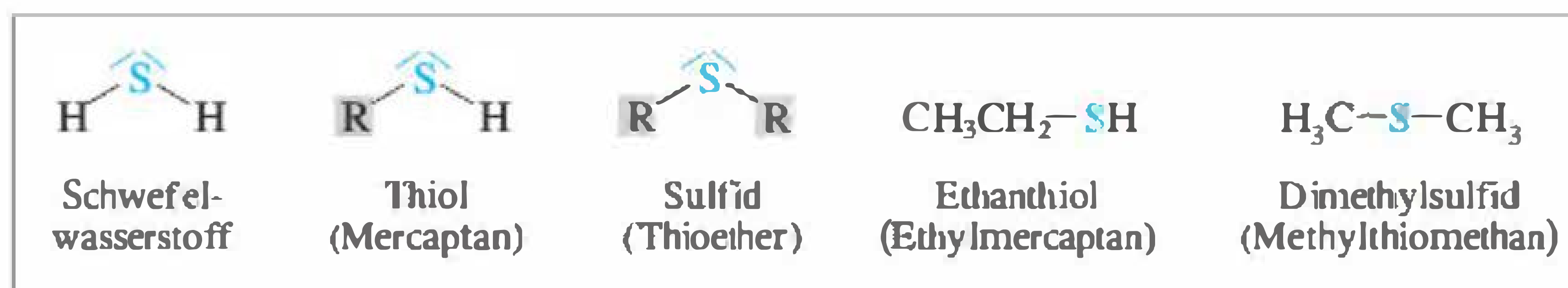
1. Zeichnen Sie die Strukturformeln für *4-Ethoxyphenol*, *2-Propoxybutan*, *Dibutylether*!
2. Aus welchen Alkanolen ist der nachfolgende Ether (Diethylenglycol-dimethylether) aufgebaut?
   $H_3C{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_3$
3. Welche *Strukturisomere* mit der Summenformel C_2H_6O gibt es?
4. Formulieren Sie den Ether, der unter Wasserabspaltung aus *2-Propanol* in Gegenwart von Schwefelsäure (130°C) entsteht! Was passiert bei 180°C?
5. Formulieren Sie die Reaktion von Natriumphenolat und Iodmethan! Wie heißt das Reaktionsprodukt?
6. Formulieren Sie das Etherperoxid des *Diethylethers*!
7. *2-Methoxy-2-methylpropan* ist ein Ether, den man dem Benzin zusetzt, um die Klopffestigkeit von Ottomotoren zu erhöhen. Warum bringt das Vorteile?
8. Wenn Sie auf einem Labortisch eine offene Flasche mit *Diethylether* stehen haben und 3 m entfernt auf demselben Tisch eine Kerze brennt, entzündet sich der Ether nach einigen Minuten. Warum?
9. Nennen Sie bitte mindestens drei Inhalationsnarkotika!

13.3 Thiole und Thioether

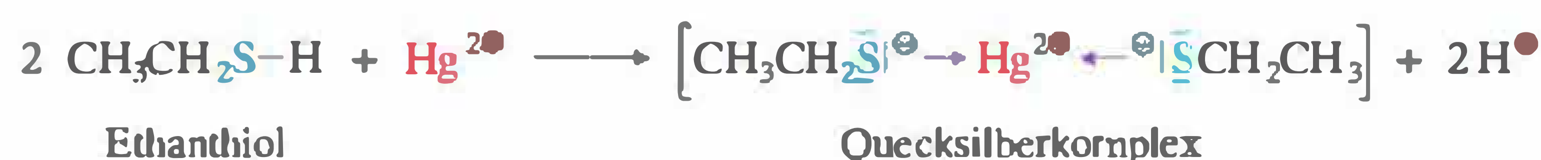
13.3.1 Nomenklatur und Eigenschaften

Thiole, Thioether

Schwefel (griech. *theion*) steht in der 16. Gruppe des Periodensystems direkt unter dem Sauerstoff und ist in der Oxidationsstufe –2 wie dieser zweibindig. Das S-Atom ist jedoch größer und weniger elektronegativ. Dem Wasser (H_2O) entspricht der Schwefelwasserstoff (H_2S) (☞ Kap. 4.6). Ersetzt man die H-Atome durch organische Reste, erhält man Thiole (auch *Mercaptane* genannt) bzw. Thioether (auch *Sulfide* genannt). Konkrete Beispiele sind Ethanthiol bzw. Dimethylsulfid.

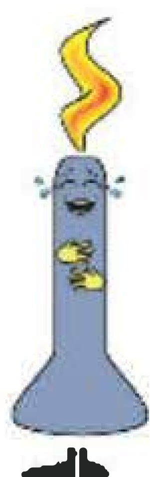


Zur Benennung der *Thiole* wird an den Namen des Stammalkans die Endsilbe „-thiol" angehängt. Die SH-Gruppe heißt auch Mercapto-Gruppe, weil sie das Quecksilber (lat. *Mercurius*) einfängt (lat. *capere*), d.h. chemisch gesehen, dass Thiole mit Quecksilberionen (Hg^{2+}) feste Komplexe bilden. Die Bezeichnung Sulfid für die *Thioether* ist irreführend, weil die Salze des Schwefelwasserstoffs auch Sulfide heißen, z.B. Na_2S = Natriumsulfid.



Die S–H-Bindung der Thiole ist schwächer als die O–H-Bindung der Alkanole und außerdem nur wenig polarisiert. Thiole bilden deshalb nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen aus und sieden deutlich niedriger als vergleichbare Alkanole (Ethanthiol/Ethanol: 37 °C/78 °C). Die SH-Gruppe ist auf der anderen Seite acider als die alkoholische OH-Gruppe und in dieser Eigenschaft etwa den Phenolen vergleichbar (R-SH: $pK_s = 9-12$, abhängig vom Rest R). Als Erklärung kann dienen, dass im Thiolat die negative Ladung auf dem Schwefelatom wegen der unbesetzten *d*-Orbitale in der 3. Schale besser delokalisiert ist als auf dem kleineren Sauerstoffatom im entsprechenden Alkoholat.







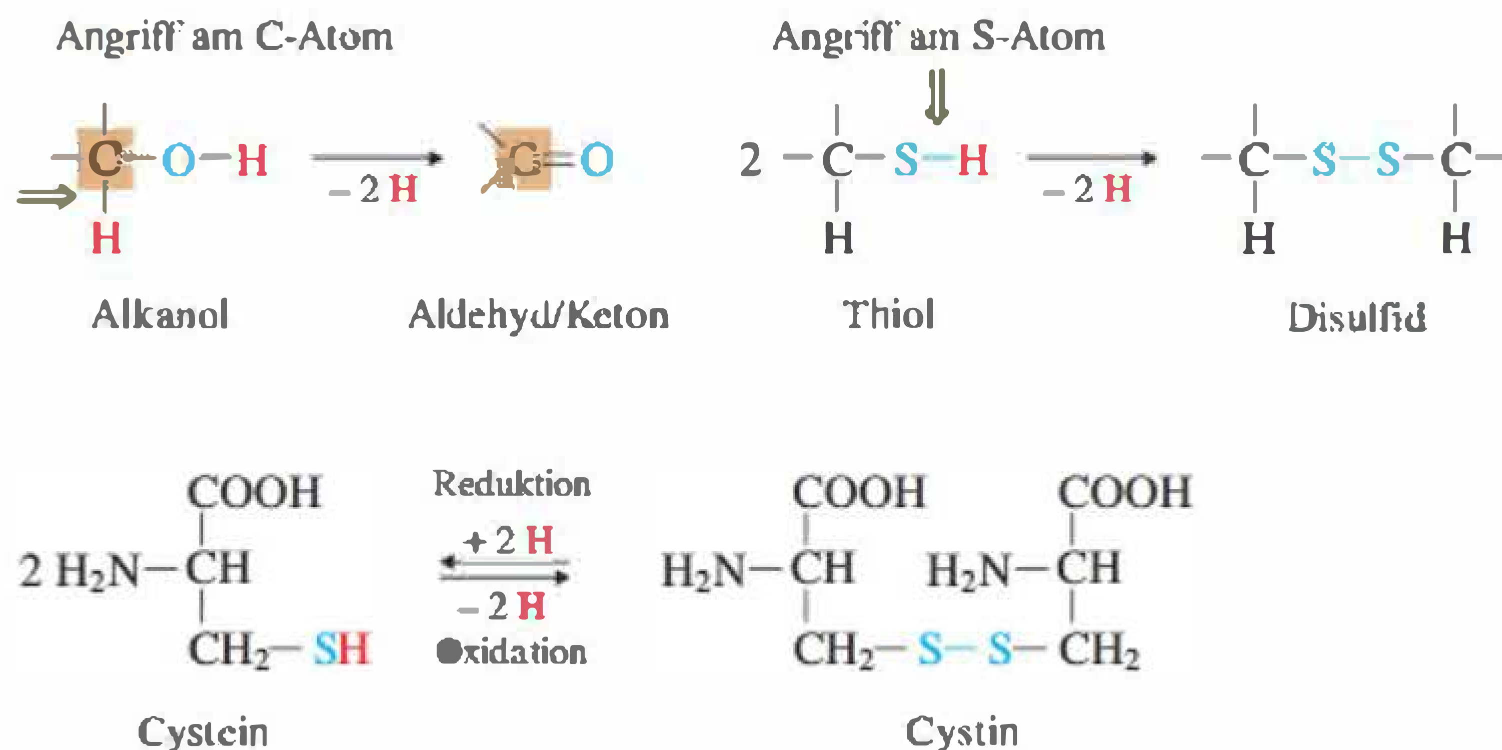
Schwefelverbindungen berühren den Geruchssinn

Niedermolekulare Thiole und Thioether besitzen wie Schwefelwasserstoff selbst einen widerwärtigen Geruch. Der nordamerikanische Skunk z.B. versprüht bei Gefahr u.a. 3-Methyl-1-butanthiol, um sich gegen Feinde zu wehren. Mischt man dem geruchlosen Erdgas 1 ppb Ethanthiol oder 2-Methyl-2-propanthiol bei (1 Molekül auf 10^9 Methan-Moleküle), so kann man das unerwünschte Austreten von Gas sofort riechen und ein Leck in der Gasleitung lokalisieren. Auch der Geruch, der beim Schneiden von Zwiebeln oder Knoblauch auftritt, ist auf niedere Thiole und Thioether zurückzuführen. Schwarzer Tee und Kaffee geben sich durch schwefelhaltige Aromastoffe zu erkennen. Allerdings ist ihr Anteil sehr gering und es liegen Gemische vor, so dass der Geruchssinn in diesem Fall angenehm berührt wird. Der unangenehme Geruch einer Substanz kann bei hoher Verdünnung angenehm werden.

13.3.2 Reaktionen

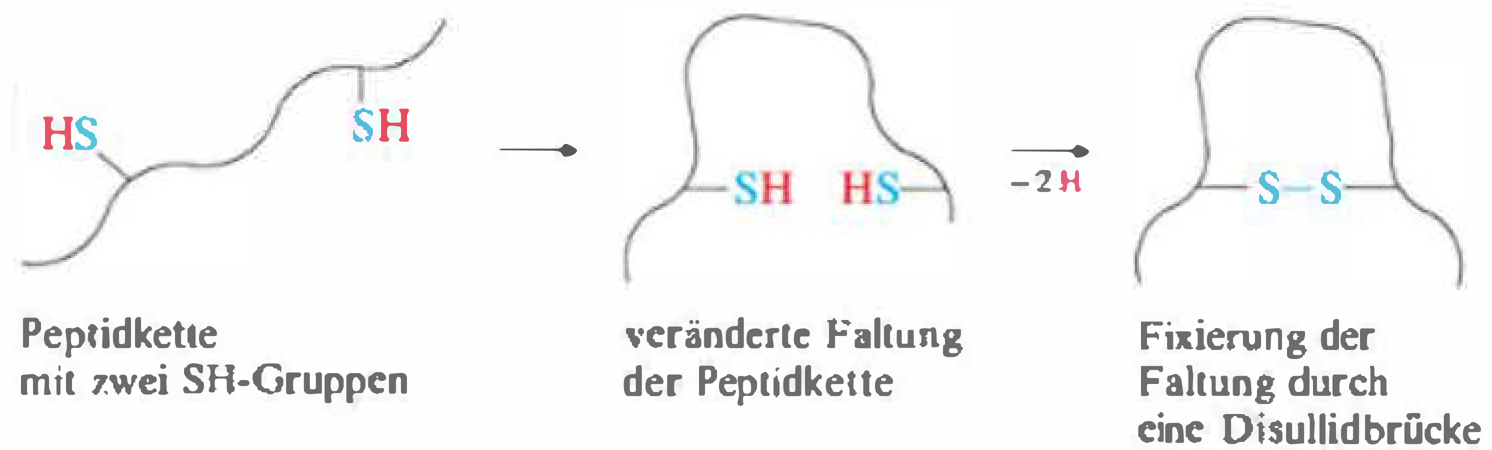
Disulfid

Milde Oxidation. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Thiolen und Alkanolen liegt in ihrem Verhalten gegenüber *Oxidationsmitteln*. Bei Alkanolen wird bevorzugt das Kohlenstoffatom oxidiert, bei Thiolen das S-Atom. Die Oxidation beginnt mit der Entfernung des H-Atoms aus der SH-Gruppe. Milde Oxidationsmittel (z. B. Iod) überführen zwei Moleküle des Thiols unter *Dehydrierung* (= Abspaltung von Wasserstoff) in ein Disulfid. Diese Reaktion ist wie alle Redoxreaktionen reversibel.

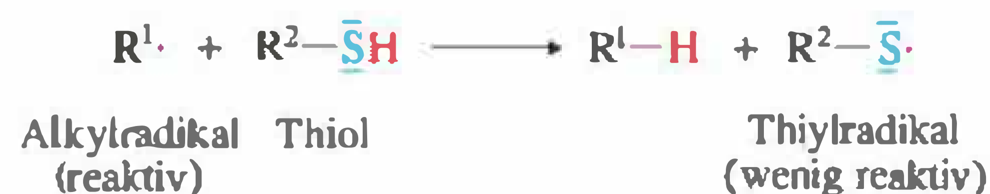


Disulfidbrücken

Viele Peptide enthalten die Aminosäure *Cystein* mit einer freien SH-Gruppe. Durch Oxidation können sich Disulfidbrücken innerhalb einer Peptidkette oder zwischen zwei Peptidketten bilden. Eine intramolekulare Disulfidbrücke stabilisiert eine bestimmte Raumstruktur der Peptidkette (Tertiärstruktur, ☞ Kap. 19.2.5) und ist für die richtige Funktion z.B. eines Enzyms essentiell. Man kann sagen, dass der Schwefel bei Peptiden und Proteinen für eine höher geordnete Struktur verantwortlich ist. Er organisiert diese Strukturen und ist selbst relativ locker in die Moleküle eingebunden.

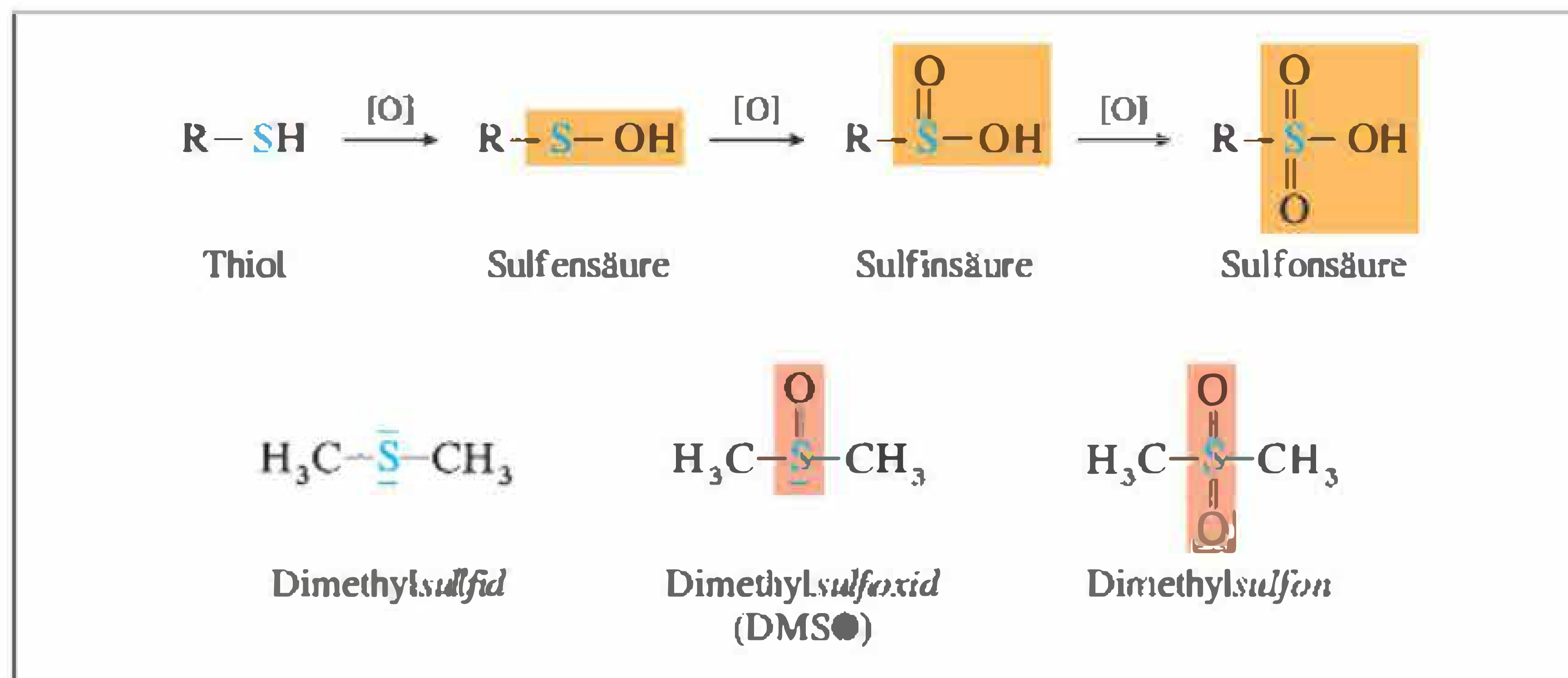


Radikalfänger. Thiole sind gute *Radikalfänger*. Die entstehenden Thiylradikale sind vergleichsweise wenig reaktiv und rekombinieren zu Disulfiden. Zur Zytoprotektion bei der Strahlentherapie werden SH-Gruppen-haltige Substanzen eingesetzt oder solche, die im gesunden Gewebe ein Thiol freisetzen (z.B. Amifostin). Dabei werden für den Körper gefährliche, reaktive Radikale „entschärft", bevor sie durch unkontrollierte Reaktionen an der DNA Mutationen auslösen können.



Sulfonsäuren

Schärfere Oxidation. Verwendet man bei der Oxidation von Thiolen und Thioethern schärfere Oxidationsmittel wie z.B. Salpetersäure (HNO_3) oder Kaliumpermanganat ($KMnO_4$), erfolgen Reaktionen unter Anlagerung von Sauerstoff an den Schwefel. Man kommt vom Thiol über *Sulfensäuren*, *Sulfinsäuren* zu Sulfonsäuren (R–SO_3H), wobei der Rest R ein beliebiger Alkyl- oder Arylrest sein kann. Da der Schwefel in der 3. Periode steht, sind bei ihm auch positive Oxidationsstufen möglich. Hieraus erklärt sich die Vielfalt organischer Schwefelverbindungen. Die Doppelbindungen zum Sauerstoff werden anhand der Valenzstrichformeln in ☞ Kap. 17.3 erklärt.



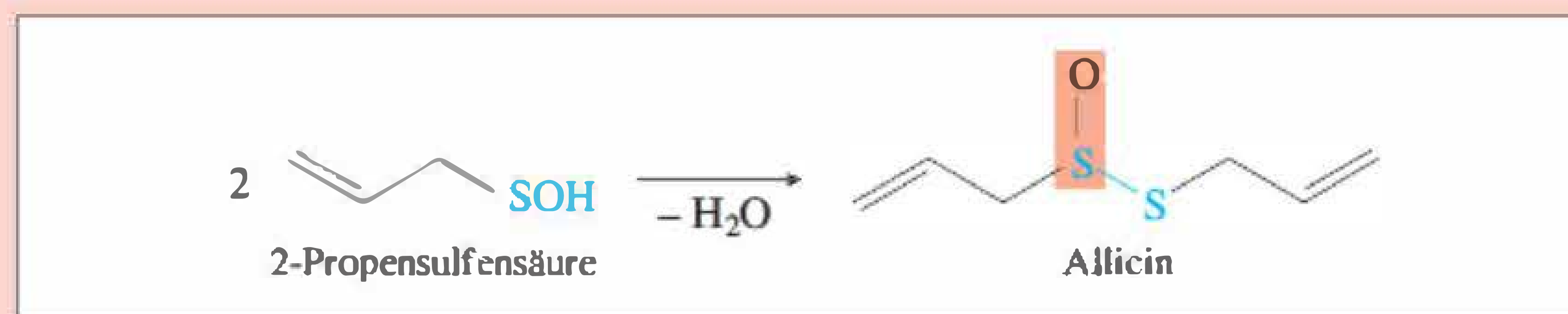
Dimethylsulfoxid

Auch bei Thioethern lässt sich der Schwefel stufenweise oxidieren. Dimethylsulfoxid (DMSO) z. B. ist ein wenig toxisches Lösungsmittel, das gleichermaßen hydrophile und lipophile Substanzen löst und für die Applikation von Wirkstoffen in Testsystemen besonders geeignet ist. Dimethylsulfon (= Methylsulfonylmethan, MSM) wird als Nahrungsergänzungsmittel angeboten, um Schwefelmangel auszugleichen. Die gesundheitlichen Vorteile sind nicht belegt.



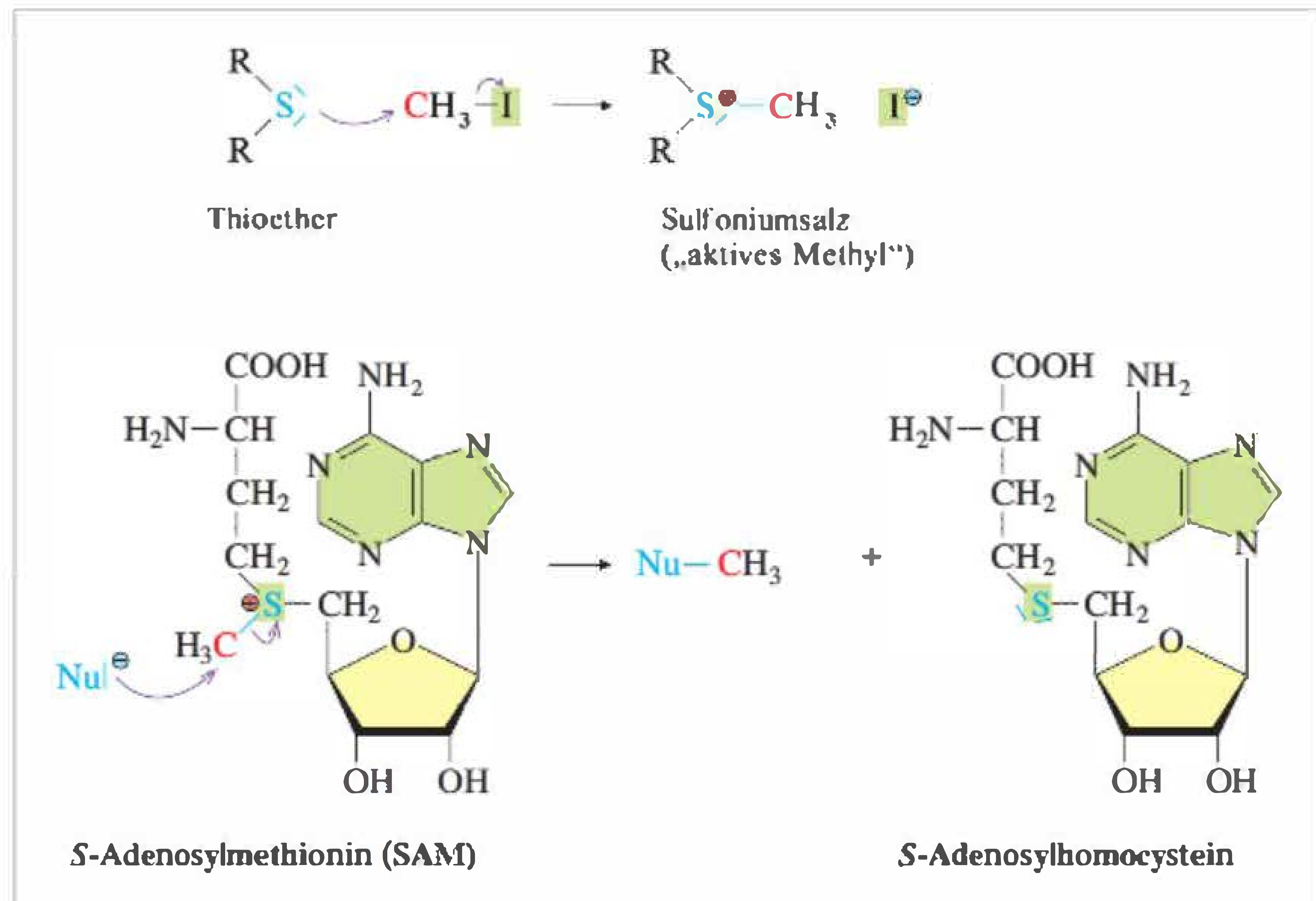
Schwefel im Knoblauch

Ganz andere Wirkungen des Schwefels findet man z.B. beim *Knoblauch*. Er setzt beim Schneiden oder Pressen Enzyme frei, die aus schwefelhaltigen Vorstufen *2-Propen-sulfensäure* bilden. Diese Säure geht durch Kondensation in Allicin über, das für den Geruch verantwortlich ist. Allicin wirkt *antibakteriell*, d.h., es schützt vor Infektionskrankheiten, und es ist ein *Antioxidans*, d.h., es fängt reaktive Radikale ab. Außerdem werden durch die schwefelhaltigen Inhaltsstoffe altersbedingte Gefäßkrankheiten günstig beeinflusst und der Körper gleichmäßiger durchwärmt.



Sulfoniumsalze

Sulfoniumsalze. Durch Behandlung eines Thioethers mit Iodmethan entsteht ein Sulfoniumsalz. In diesem ist die Methylgruppe am Schwefel aktiviert (*„aktives Methyl"*) und kann andere funktionelle Gruppen als *Elektrophil* ($CH_3^{\oplus}$) angreifen und methylieren. Sulfoniumsalze spielen bei enzymatischen Methylierungen eine Rolle. Wichtiger Methyldonator im Stoffwechsel ist *S*-Adenosylmethionin (SAM), das eine Methylgruppe auf ein Nucleophil übertragen kann und dabei selbst in ein Sulfid übergeht.



13.3.3 Bedeutung des Schwefels

Cystein/Methionin

Der Schwefel ist mit etwa 0,2% am Aufbau des menschlichen Körpers beteiligt. Er stammt aus den schwefelhaltigen Aminosäuren Cystein und Methionin, die im Nahrungseiweiß enthalten sind. Im Inneren des Körpers, mehr im Verborgenen, entfaltet der Schwefel seine Stoffwechseldynamik, und zwar nur in reduzierter Formel als Thiol oder Thioether. Hier wird der Gegensatz zum Sauerstoff sichtbar, der von außen an den Menschen heranflutet, über die Atmung aufgenommen und nach Erfüllung seiner Aufgabe als Kohlendioxid und Wasser ausgeschieden wird. Es gehört auch zu den Aufgaben des Sauerstoffs, den überschüssigen reduzierten Schwefel bis zum Sulfat oder Sulfon zu oxidieren, die dann ausgeschieden werden. Der Weg über die Atmung ist z.B. dem Schwefelwasserstoff (H_2S) verschlossen, er ist ein Atemgift, komplexiert das Eisen im Hämoglobin irreversibel und verdrängt den Sauerstoff. Andererseits wird H_2S in geringer Menge im Stoffwechsel gebildet und dient als Botenstoff (☛ Kap. 4.6).

Wo im Stoffwechsel entfaltet der Schwefel seine Dynamik?

Disulfidbrücken

- Durch die Ausbildung von **Disulfidbrücken** *„organisiert"* Schwefel das Eiweiß (☛ Kap. 13.3.2). Er ermöglicht den Aufbau von *Kollagen* und *Keratin*, ferner entfalten viele *Enzyme* ohne diesen strukturbildenden Eingriff keine katalytische Funktion. Auch *Insulin* bedarf seiner Hilfe (☛ Kap.19.2.6). Durch den Schwefel kommen Gestaltungskräfte in die Lebensprozesse.

Glutathion

- Das Redoxgleichgewicht Thiol/Disulfid wird genutzt, um Substratwasserstoff aufzunehmen bzw. zu übertragen. **Glutathion** (☛ Kap. 19.2.1) z.B. schützt vor freien Radikalen, oxidativem Stress und hilft bei Entgiftungsreaktionen in der Leber.

Coenzym A

- An der Thiolgruppe von Coenzym A wird Essigsäure z. B. zum *Acetyl-Coenzym A* aktiviert (☛ Kap. 16.2.5). Der Schwefel entfaltet ein *Übertragungspotenzial*, das den Aufbau von Körpersubstanzen ermöglicht oder der Bereitstellung von Energie (z. B. ATP) dient.

Eisen/Schwefel-Proteine

- Reduzierter Schwefel hat eine hohe Affinität zu Eisenionen. Ein Beispiel dafür sind die Eisen/Schwefel-Proteine der Atmungskette (☛ Kap. 9.13), die Fe/S-Cluster in einer Metallkomplex-Struktur enthalten. Solche Systeme dienen dem *Elektronentransport* (☛ S. 408).

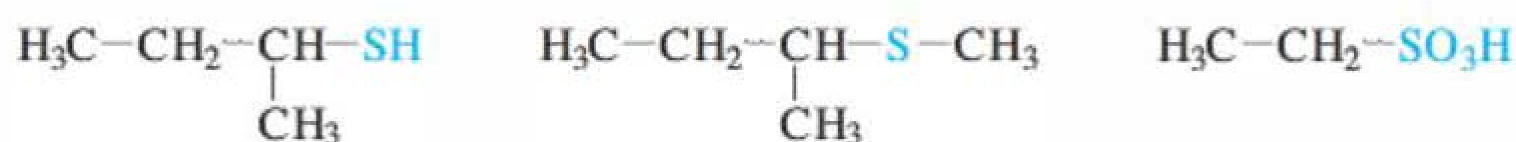
13

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s.a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
Thiol (Mercaptan) – Thioether (Sulfid) – Thiolat – Radikalfänger – Disulfid – Disulfidbrücke – Sulfonium-Ion – „aktives" Methyl – Sulfensäure – Sulfonsäure.

Aufgaben

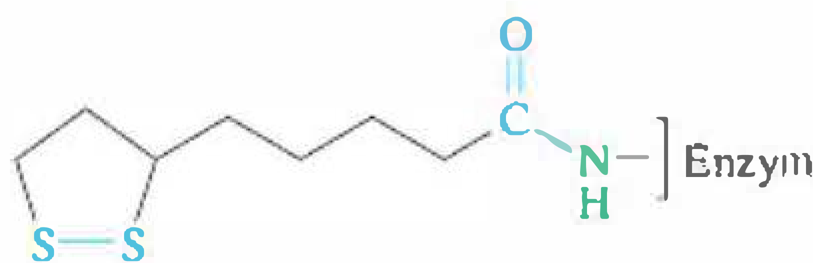
1. Formulieren Sie die Umsetzung von *Thiophenol* mit NaOH!
2. Benennen Sie die folgenden Verbindungen:



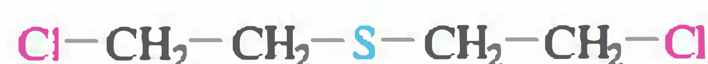
3. Formulieren Sie die folgenden Reaktionsgleichungen:
   a) Milde Oxidation von 2-Propanthiol
   b) Reduktion von Diethyldisulfid
   c) Reaktion von 1-Propanthiol mit $Hg^{2\oplus}$
4. Ein wichtiges *Antidot* (Gegengift) bei Schwermetallvergiftungen ist 2,3-Dimercaptopropansulfonsäure (DMPS). Geben Sie seine Struktur an!
5. Ein anderes bei Metallvergiftungen, z.B. durch Blei, Nickel, Mangan oder Barium, eingesetztes Antidot ist Dimercaptobernsteinsäure (engl. *dimercaptosuccinic acid*, DMSA). Formulieren Sie den Komplex mit $Pb^{2\oplus}$-Ionen!



6. Formulieren Sie das im Zellmilieu entstehende Reduktionsprodukt der *Liponsäure*, die als Amid an ein Enzym gebunden vorliegt!



7. *Senfgas* wurde im Ersten Weltkrieg als Kampfgas eingesetzt. Es bildet durch intramolekulare Substitution ein Sulfoniumsalz, das leicht von einem Nucleophil ($Nu^{\ominus}$) angegriffen wird. Formulieren Sie die Reaktion!



8. *Cysteamin* (2-Mercaptoethylamin, MEA) ist ein guter Radikalfänger. Formulieren Sie, wie Cysteamin mit Radikalen reagiert, und benennen Sie das Reaktionsprodukt!



9. Bestimmen Sie die Oxidationsstufe des Schwefels in folgenden Verbindungen:
   Schwefelwasserstoff H_2S, *Methanthiol* CH_3SH, *Dimethylsulfid* $H_3C\text{–}S\text{–}CH_3$, *Dimethyldisulfid* $H_3C\text{–}S\text{–}S\text{–}CH_3$, *Methansulfonsäure* $H_3C\text{–}SO_2\text{–}OH$, *Dimethylsulfoxid* $H_3C\text{–}SO\text{–}CH_3$, *Dimethylsulfon* $H_3C\text{–}SO_2\text{–}CH_3$!

13

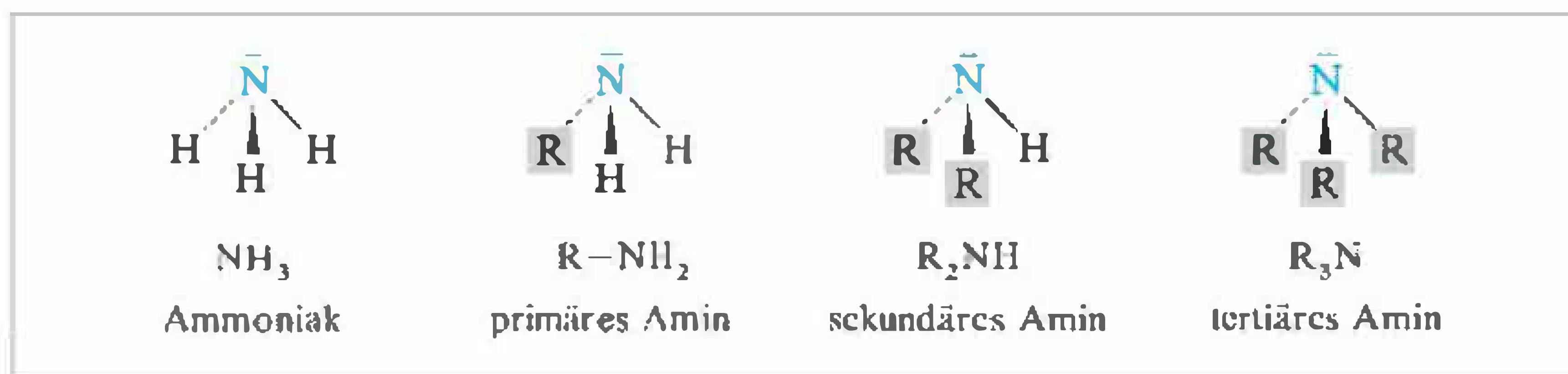
13.4 Amine

Wir wenden unsere Aufmerksamkeit nun organischen Verbindungen zu, die Stickstoff als *Heteroatom* enthalten. Dies sind zunächst die Amine, später kommen die Säureamide und die N-Heterocyclen dazu. Schon bei den Aminen fällt auf, dass diese vergleichsweise einfachen Moleküle physiologisch z. T. hoch wirksam sind. Amine tragen als Hormone zur Regulation bei (*Adrenalin* z.B. erhöht den Blutdruck), steuern Vorgänge im Nerven-/Sinnessystem (*Dopamin* ist ein Neurotransmitter) oder wirken als Psychopharmaka.

13.4.1 Klassifizierung und Nomenklatur

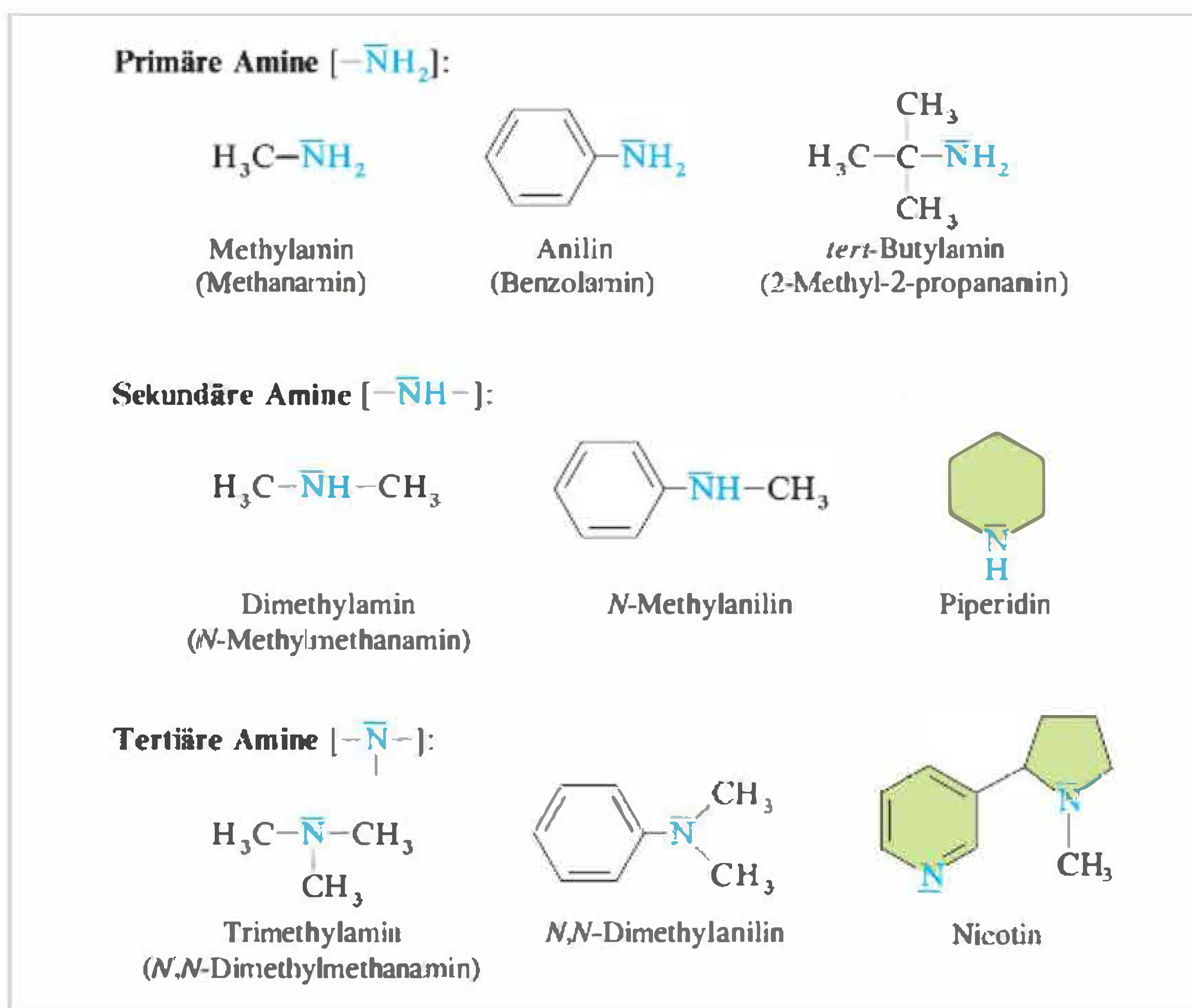
primäres, sekundäres, tertiäres Amin

Im gewinkelt gebauten Ammoniak bilden die H-Atome die Basis einer Pyramide, in deren Spitze das N-Atom mit seinem freien Elektronenpaar steht. Ersetzt man die H-Atome im Ammoniak nacheinander durch organische Reste, kommt man von den *primären* über die *sekundären* zu den *tertiären* Aminen. Die Klassifizierung erfolgt hier anders als bei den Alkanolen. Bei den Aminen zählt man die Substituenten (Reste) am N-Atom, bei den Alkanolen die Reste an dem C-Atom, das die OH-Gruppe trägt (☞ Kap. 13.1.1).



Alkylamin

Die Reste am N-Atom können aliphatisch sein, dann liegen Alkylamine oder *Alkanamine* vor. Sind die Reste aromatisch, d. h., ist das N-Atom direkt an einen Aromaten gebunden,



Arylamin

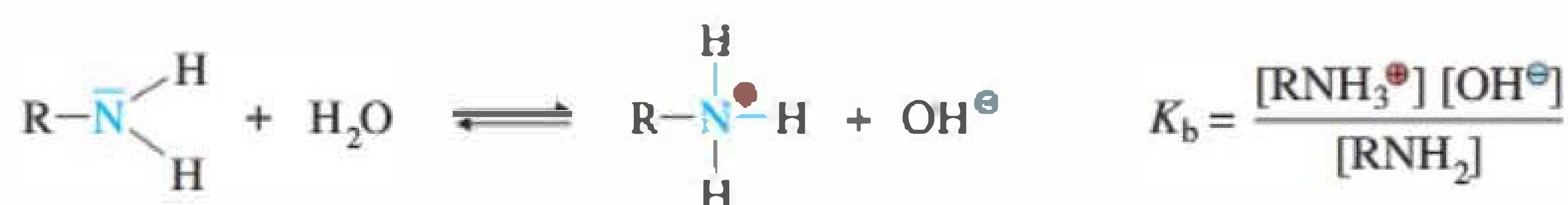
erhält man **Arylamine**. Bei den sekundären und tertiären Aminen gibt es natürlich auch Mischungen aus Alkyl- und Arylresten.

Aminogruppe

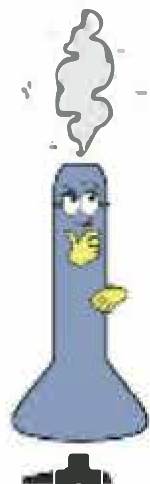
Die Nomenklatur für die Amine ist nicht einheitlich. Viele Trivialnamen beruhen auf der Bezeichnung „**Alkylamin**". Systematischer wird es, wenn man die aliphatischen Amine als substituierte Alkane ansieht, also an den Namen des zugrunde liegenden Alkans die Endsilbe „*-amin*" anhängt und zum *Alkanamin* kommt. Die NH_2-Gruppe wird als Aminogruppe bezeichnet. *Piperidin* und *Nicotin* sind auch als Amine zu klassifizieren. Sie gehören durch die Ringbildung zu den N-Heterocyclen, die erst im Kapitel 21 genauer besprochen werden.

13.4.2 Basizität

Amine sind wie Ammoniak *Basen* und können ein Proton an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs anlagern. Aus einem Alkylamin z.B. entsteht ein Alkylammonium-Ion mit einem vierbindigen N-Atom. In wässriger Lösung stellt sich ein Gleichgewicht ein, aus dem sich der K_b-Wert bzw. der pK_b-Wert ($pK_b = -\log K_b$) für das Amin ableiten lässt.

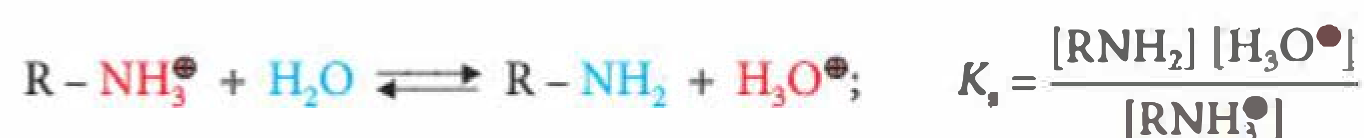


Je kleiner der pK_b-Wert, desto größer ist die Basizität des Amins. Durch einfache Alkylsubstitution *verstärkt* sich die Basizität des Amins im Vergleich zum Ammoniak. Der Methylrest z.B. erhöht die Elektronendichte am N-Atom (+I-Effekt), während ein Arylrest sie deutlich absenkt. *Anilin* ist eine vergleichsweise schwache Base.



Amin	K_b	pK_b	Ammonium-Ion	pK_s
$\overline{N}H_3$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,76	$NH_4^{\oplus}$	9,24
$H_3C-\overline{N}H_2$	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	3,38	$H_3C-NH_3^{\oplus}$	10,62
$C_6H_5-\overline{N}H_2$	$4{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,37	$C_6H_5-NH_3^{\oplus}$	4,63

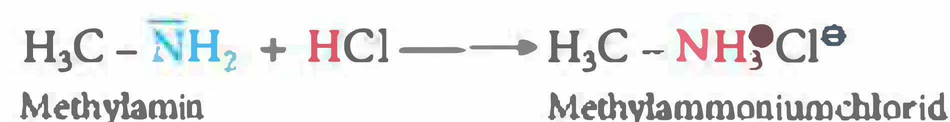
Grundsätzlich kann man statt der Basizität des Amins auch die Acidität der konjugierten Säure, des *Ammonium-Ions*, betrachten und für diese den K_s-Wert bzw. pK_s-Wert angeben. pK_s- und pK_b-Wert hängen in wässriger Lösung über die Beziehung $pK_s + pK_b = 14$ zusammen, d. h. $pK_s = 14 - pK_b$ (☞ Kap. 8.4).



13.4.3 Salzbildung

Hydrochlorid

Neutralisiert man ein Amin, z.B. Methylamin mit Salzsäure, und verdampft das Wasser, dann erhält man als Rückstand das Salz *Methylammoniumchlorid*, das auch als Hydrochlorid des Methylamins bezeichnet wird.



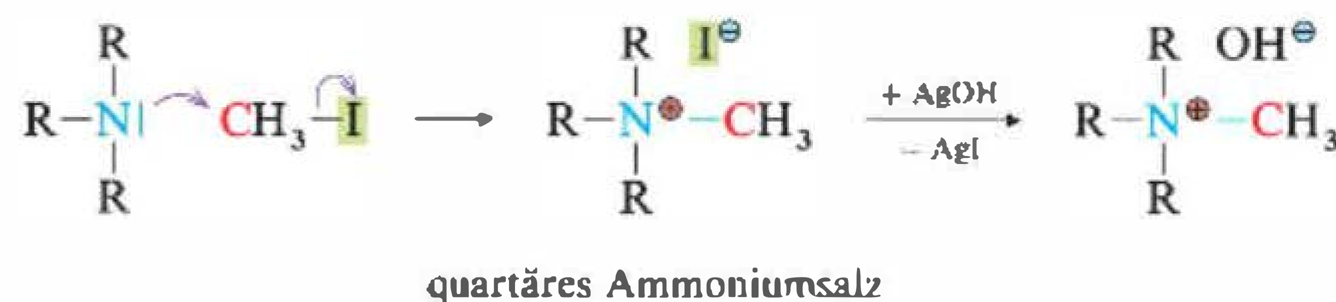
Durch starke Basen (z.B. NaOH) lässt sich aus dem Hydrochlorid das Amin wieder freisetzen. Die Salzbildung gilt für primäre, sekundäre und tertiäre Amine in gleicher Weise.



13

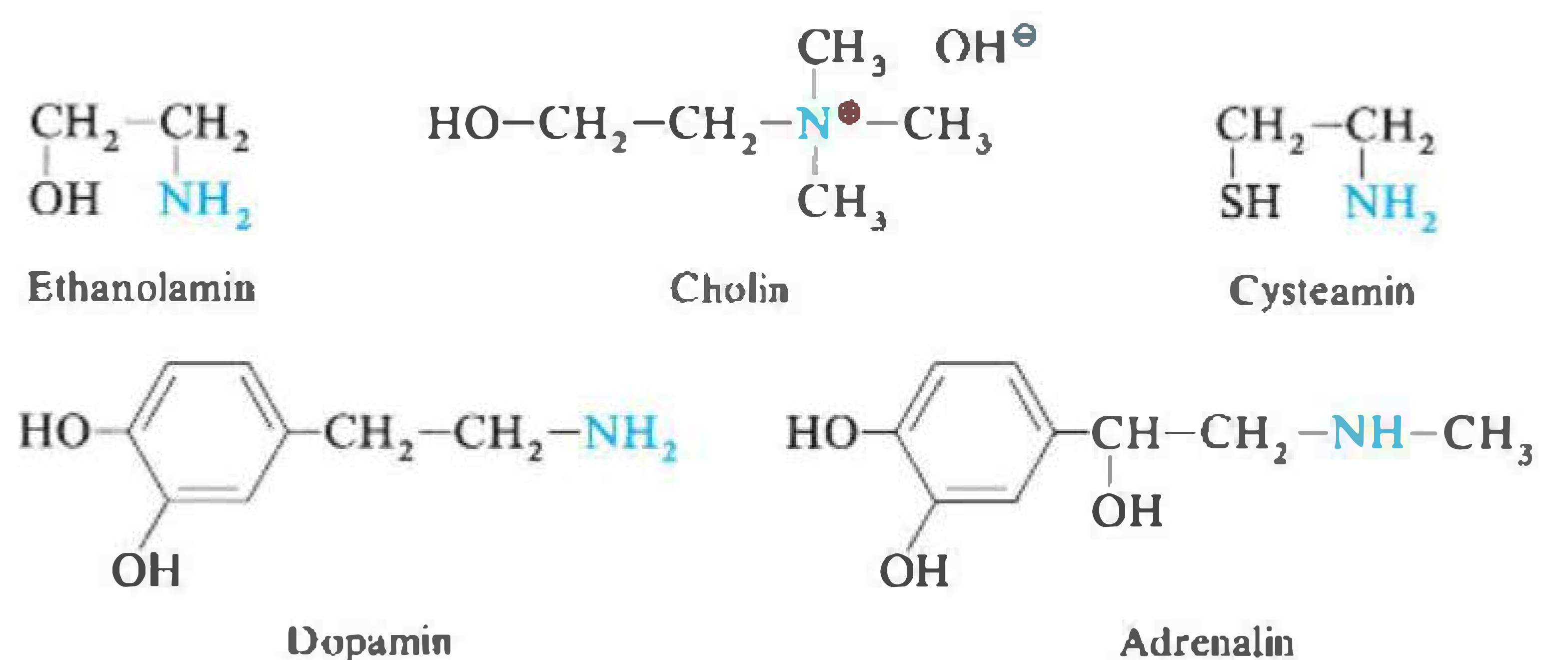
quartäres Ammonium-Ion

Versetzt man ein tertiäres Amin mit Iodmethan, dann verdrängt das N-Atom mit seinem freien Elektronenpaar das Iod als $I^{\ominus}$ aus dem Iodmethan und bindet die Methylgruppe durch eine Atombindung. Es findet eine nucleophile Substitution statt (☞ Kap. 13.6). Es entsteht ein quartäres Ammoniumsalz, das gut wasserlöslich ist. Aus diesem lässt sich mit Basen (z.B. AgOH) kein freies Amin, sondern nur das ebenfalls hydrophile quartäre Ammoniumhydroxid gewinnen.



13.4.4 Beispiele für Amine

Viele physiologisch wichtige Amine enthalten verschiedene funktionelle Gruppen, von denen jede für sich zu den Eigenschaften einer Verbindung beiträgt. Die funktionellen Gruppen in den Beispielen haben Sie in den vorigen Kapiteln kennen gelernt. Die enzymatische Methylierung am N-Atom des *Ethanolamins* führt in drei Schritten zum Cholin, das Baustein des *Lecithins* der Zellmembran und des Neurotransmitters *Acetylcholin* ist.





Catecholamine sind Neurotransmitter

Dopamin und Adrenalin gehören zu den Catecholaminen. Die Bezeichnung leitet sich vom 1,2-Dihydroxyphenylrest ab (☞ Kap. 13.1.3, Brenzkatechin, engl. *catechol*). Die Catecholamine sind Neurotransmitter im sympathischen System und werden außerdem als Hormone vom Nebennierenmark ins Blut abgegeben.

Dopamin

Dopamin wird in der Notfallmedizin häufig bei Schockzuständen mit Nierenversagen eingesetzt. Bei niedriger Dosierung werden die Nierengefäße erweitert, während eine höhere Dosierung positiv inotrop und vasokonstriktorisch wirkt. Beim Parkinson-Syndrom ist Dopamin im Striatum, einem Teil des extrapyramidal-motorischen Systems des Großhirns, vermindert.

Adrenalin

Adrenalin findet als Notfallmedikament bei Kammerflimmern und Asystolie Verwendung. Es bewirkt über adrenerge Rezeptoren des Sympathikus z.B. eine Erhöhung des

Blutdrucks und der Herzfrequenz/-kontraktilität (positiv chrono-/inotrop). Seine vasokonstriktorische Wirkung wird z. B. in Verbindung mit einem Lokalanästhetikum genutzt, damit das Anästhetikum länger am Applikationsort verbleibt.

Auf die Psyche einwirkende, d.h., psychotrope Substanzen können als Psychopharmaka genutzt werden, führen aber bei Missbrauch in die Abhängigkeit. Viele dieser Substanzen enthalten Stickstoff (Ausnahmen sind *Alkohol* und *Cannabis*) und kommen als Inhaltsstoffe von Pflanzen in der Natur vor (z.B. *Morphin*, *Cocain*, *Mescalin*) oder leiten sich von Naturstoffen ab (z. B. *Amphetamine*, *Heroin*, Designerdrogen). Die *Benzodiazepine* (z.B. Valium) oder *Barbiturate* (z.B. Schlafmittel) hingegen haben kein natürliches Vorbild, sie stammen aus der Hand von Chemikern.

13



Nutzen und Schaden liegen dicht beieinander

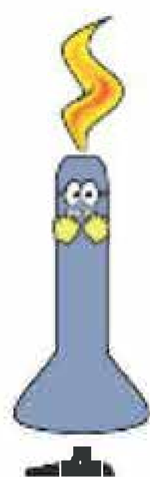
Amphetamine

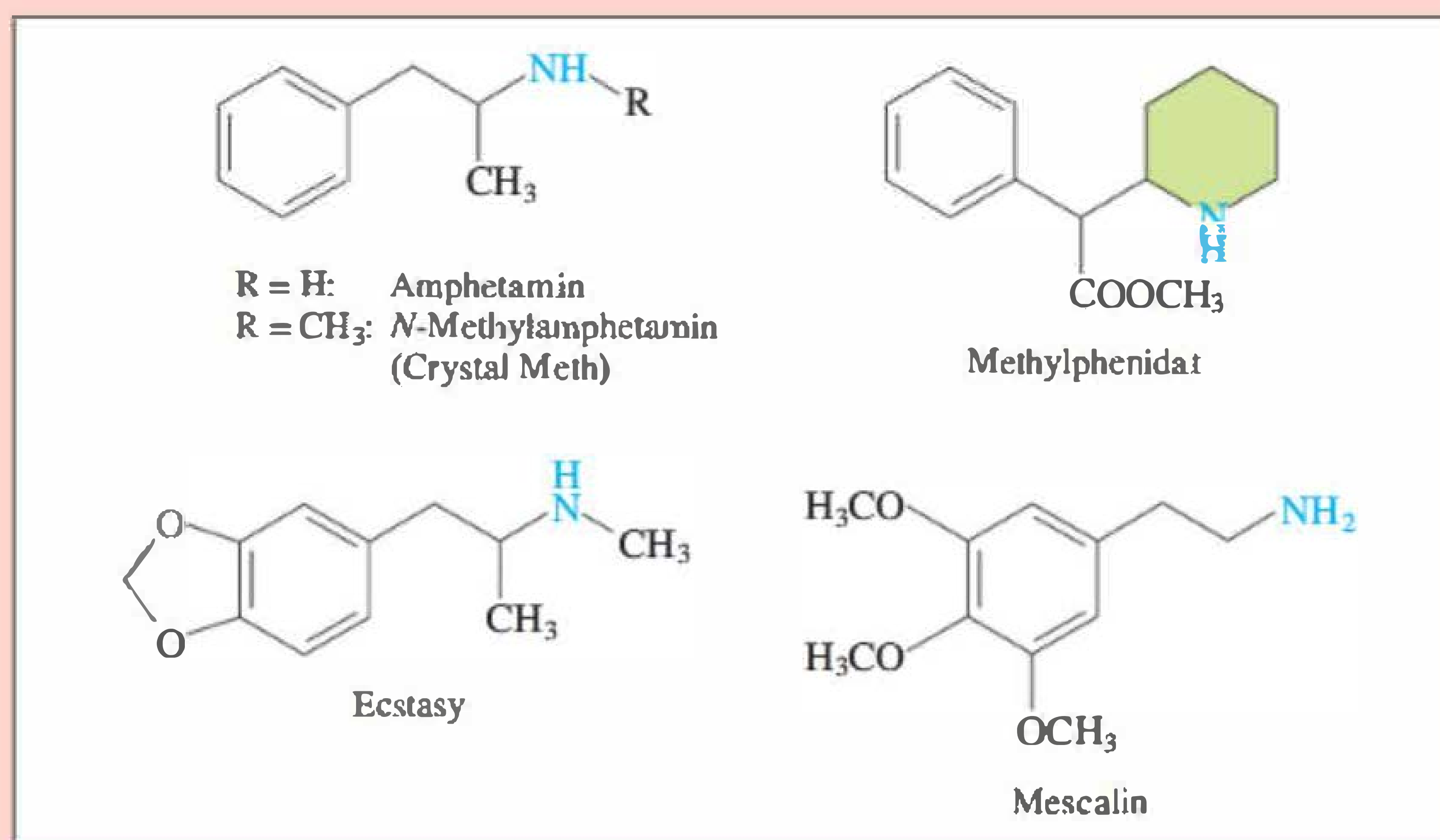
Amphetamine *(Psychostimulanzien)* zählen zu den indirekt wirkenden Sympathomimetika, d. h., sie lösen eine Freisetzung von Catecholaminen (z.B. Dopamin, Adrenalin) aus und wirken dadurch anregend. In der Drogenszene oder als Dopingmittel geht von ihnen wegen einer möglichen Abhängigkeit eine große Gefahr aus. *Designerdrogen*, die dem Amphetamin nachempfunden sind, werden synthetisch hergestellt. Ecstasy z.B. steigert die Leistungsbereitschaft sowie das Harmoniegefühl und führt bei Überdosierung zu Krämpfen bis zum Schock mit Nierenversagen. Bei wiederholtem Gebrauch wird das serotonerge System im Gehirn irreversibel geschädigt, d.h., Ecstasy wirkt neurotoxisch. N-Methylamphetamin (Crystal Meth) ist gefährlicher, weil es noch rascher abhängig macht. Es kristallisiert als Hydrochlorid und wird geschluckt, geschnupft, gespritzt oder geraucht. Das Rauschgift Mescalin gehört zu den Halluzinogenen und wird aus einem mexikanischen Kaktus gewonnen.

Ritalin

Ein gegenüber den Amphetaminen abgewandeltes Derivat, das Methylphenidat (Ritalin®), wird in großem Umfang bei Schulkindern (ab 6 Jahre, überwiegend Jungen) eingesetzt, die eine *Aufmerksamkeits-Defizit-Hyperaktivitäts-Störung* (ADHS, „Zappelphilipp-Syndrom") aufweisen. Außerdem wird es von Gesunden zum sog. *Gehirndoping* missbraucht. Der Wirkstoff fällt unter das Betäubungsmittelgesetz, wird aber offenbar leichtfertig verschrieben (1,7 t im Jahr 2009 allein in Deutschland) oder im Ausland beschafft.

Die chemische Disziplinierung von Kindern, die eigentlich andere Hilfen benötigen, ist umstritten, weil die Behandlung nicht kausal, sondern nur symptomatisch erfolgt und viele Nebenwirkungen in Kauf genommen werden müssen (z.B. Appetitlosigkeit und Schlafstörungen). Auch kann niemand ausschließen, dass Langzeitschäden auftreten, die





schwer zu objektivieren sind, weil sie Gehirnfunktionen betreffen können, die in Verhaltensmuster einmünden. Ritalin erzeugt keine körperliche Abhängigkeit, weil es nur die präsynaptische Wiederaufnahme von Dopamin hemmt, nicht dessen sprunghafte Freisetzung aus dem Speicher. Eine psychische Abhängigkeit kann dadurch jedoch nicht ausgeschlossen werden.

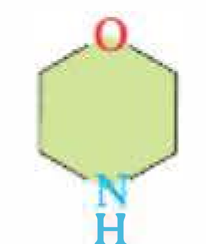
13

Checkliste

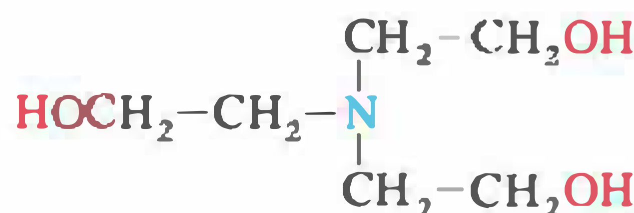
Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
primäre, sekundäre, tertiäre Amine – Alkylamin – Arylamin – quartäres Ammonium-Ion – Hydrochlorid – Catecholamin.

Aufgaben

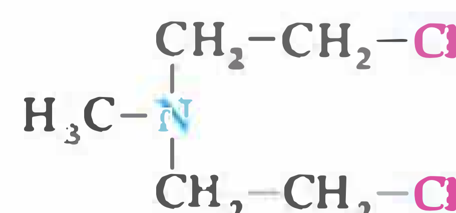
1. Bezeichnen Sie die funktionellen Gruppen des *Adrenalins*!
2. Klassifizieren Sie folgende Verbindungen:



Morpholin

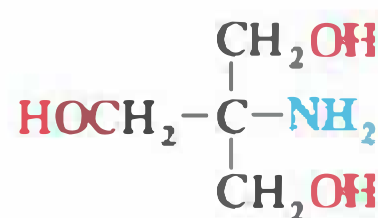


Triethanolamin



Stickstoff-Lost
(N-Lost)

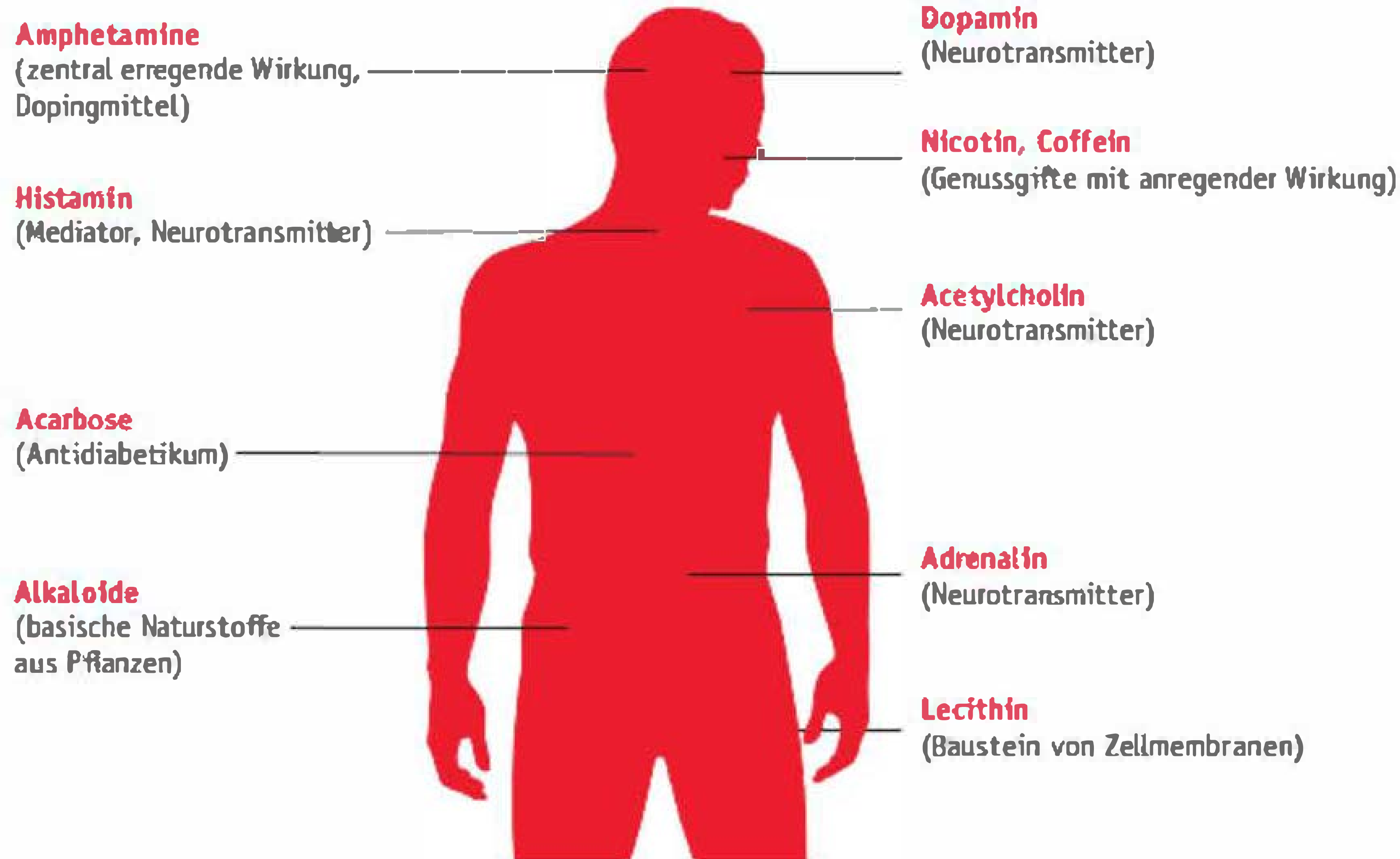
3. Formulieren Sie alle denkbaren Konstitutionsisomere mit der Summenformel C_3H_9N und benennen Sie die Verbindungen!
4. Lösen Sie *Ethylamin* ($pK_s = 10{,}8$) bei pH = 12 und bei pH = 2 in Wasser. Wie liegt es jeweils vor?
5. Welchen Grundkörper haben *Dopamin*, *Adrenalin* und *Ecstasy* gemeinsam?
6. Formulieren Sie die Salzbildung von *Triethanolamin* mit Salzsäure!
7. Für *Tris(hydroxymethyl)-methanamin* (Abk. *Tris*) gilt $pK_b = 6$. Ist das Amin stärker oder schwächer basisch als Ammoniak?



8. Vorstehende Verbindung findet als Puffersubstanz in Verbindung mit ihrem Hydrochlorid Verwendung (*„Tris"-Puffer*). Bei welchem pH-Wert liegt das pH-Optimum des Puffers? Welches Konzentrationsverhältnis haben die Pufferbestandteile bei diesem pH-Wert?
9. Trotz ähnlicher Molmasse hat *Propylamin* einen höheren Siedepunkt (47 °C) als Butan (–1 °C), aber einen niedrigeren als 1-Propanol (97 °C). Wie erklären Sie die Unterschiede?
10. Was ist eine Designerdroge?

Bedeutung für den Menschen

Amine



13.5 Halogenalkane und Halogenaromaten

Halogenalkane

Ersetzt man in einem Alkan ein oder mehrere H-Atome gegen Halogenatome, so gelangt man zur Substanzklasse der Halogenalkane. Diese Verbindungen sind in ☛ Kapitel 11.4.2 schon einmal aufgetaucht, als medizinisch bedeutsam erwähnt wurden dort u. a. *Chlorethan* und *Halothan*. Halogenierte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe kommen in der Natur in der Regel nicht vor, sie müssen synthetisch hergestellt werden, z.B. durch radikalische Substitution von Alkanen (☛ Kap. 11.4.2), durch Halogenaddition an Alkene (☛ Kap. 11.5.3) oder durch elektrophile Halogensubstitution von Aromaten (☛ Kap. 11.7.3).

Die Halogenatome in den Halogenalkanen sind negativ polarisiert und können relativ leicht in einer nucleophilen Substitutionsreaktion durch andere Substituenten (z.B. OH, NH_2, SH) ersetzt werden (☛ Kap.13.6). Auf diesem Weg lassen sich neue funktionelle Gruppen in ein Molekül einführen. Die Halogenalkane sind dadurch zu wichtigen Ausgangsverbindungen und Intermediaten in der organischen Synthese geworden. Daneben finden sie selbst vielfältige Anwendung z. B. als Lösungsmittel, Löschmittel, Kühlmittel, Inhalationsnarkotika (☛ Kap. 13.2.1) oder Polymere (z. B. PVC, Teflon, ☛ Kap. 11.5.3). Halogenaromaten, insbesondere solche auf der Basis von Chlorpbenol, sind Bestandteil vieler Pestizide.

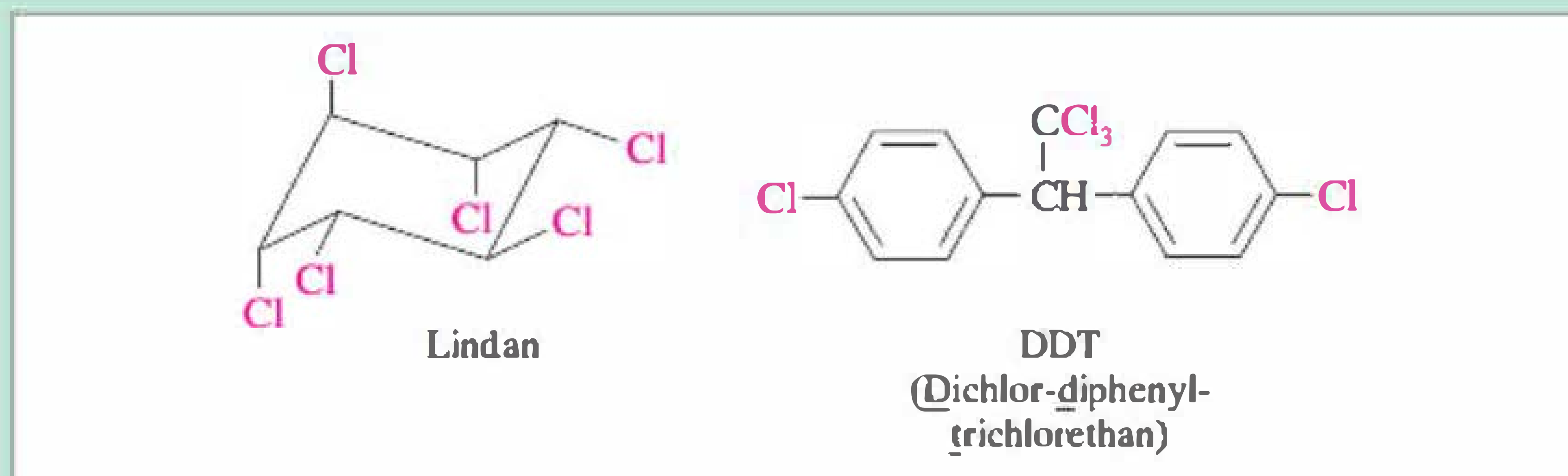


Chlorierte Kohlenwasserstoffe gefährden die Umwelt und die Ozonschicht

Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) finden z.B. als Lösungsmittel Verwendung (Dichlormethan CH_2Cl_2, Trichlormethan $CHCl_3$) oder als Insektizide (Lindan, DDT). Viele dieser Verbindungen sind toxisch oder haben wegen ihrer schlechten Abbaubarkeit Langzeit-Nebenwirkungen. Der Einsatz von DDT ist z.B. in Deutschland untersagt, da diese lipophile Verbindung über verschiedene Nahrungsketten ins Fettgewebe des Menschen gelangt und sich z.B. in der Muttermilch anreichert.

13

DDT



FCKW

Besonderes Aufsehen haben Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) erregt. Substanzen wie z.B. Frigen (CF_2Cl_2, Sdp. −30°C) wurden lange Jahre als Treibgase bei Spraydosen, zur Herstellung geschäumter Kunststoffe oder als Kältemittel in Kühlaggregaten eingesetzt, bis man erkannte, dass sie zur Zerstörung der Ozonschicht in der Stratosphäre beitragen. FCKWs sind sehr reaktionsträge; sie steigen langsam in der Atmosphäre auf, bis sie in den oberen Schichten unter der Einwirkung von Sonnenlicht Chlorradikale freisetzen, die in einer Kettenreaktion das Ozon (O_3) in Luftsauerstoff (O_2) verwandeln.



Durch den Abbau der Ozonschicht gelangt das kürzerwellige Sonnenlicht (UV-B, 280 – 320 nm) verstärkt bis zur Erdoberfläche. Beim Aufenthalt im Freien steigt das Hautkrebsrisiko sehr stark an und es ist ein erhöhter Sonnenschutz für die Haut erforderlich. Seit 1991 ist in Deutschland die Produktion von FCKWs verboten – trotzdem sind immer noch große Mengen dieser Verbindungen in älteren Kühlaggregaten enthalten.

Chlor

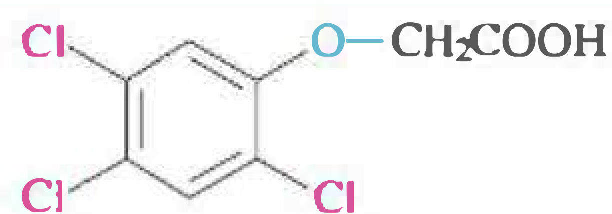
Es gibt vergleichsweise viele organische Chlorverbindungen, die sowohl hinsichtlich ihrer Belastungen für die Umwelt als auch hinsichtlich ihrer gesundheitsschädlichen Wirkungen von zweifelhaftem Wert sind. Warum steht gerade das Chlor im Brennpunkt? Dies hat einen einfachen Grund. Die chemische Industrie benötigt für viele Prozesse Natronlauge (NaOH). Diese wird aus dem billig verfügbaren Kochsalz freigesetzt, in dem man NaCl-Lösungen der Elektrolyse unterwirft *(Chloralkali-Elektrolyse)*. Dabei entstehen große Mengen Chlor (Cl_2), für das es nur bedingt Verwendung gab. Also hatten die Industriechemiker seit Beginn des 20. Jahrhunderts die Aufgabe, nach einer sinnvollen Verwendung des Chlors zu suchen. Diese Suche führte u. a. zu den hier genannten Verbindungen, die durch chemische Synthese unter Verwendung chlorhaltiger Vorstufen entstanden sind. Ein trauriges Kapitel in der Geschichte des Ersten Weltkrieges war die Idee, das reichlich vorhandene Chlor wegen seiner Reizwirkung auf die Atmungsorgane als Kampfgas einzusetzen.



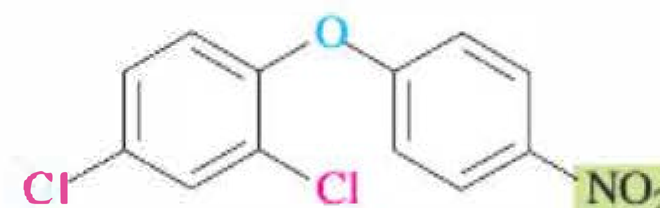
Pestizide in der Landwirtschaft

Pestizide sind chemische Substanzen, die zur Vernichtung unerwünschter Pflanzen oder tierischer Schädlinge eingesetzt werden, z. B. gehören die oben erwähnten *Insektizide* Lindan und DDT dazu. Ihr Gefährdungspotenzial wurde erkannt, was aber keineswegs zu einem Verbot in allen Teilen der Erde führte. Nutzen und Gefährdung liegen bei allen Pestiziden eng zusammen und die Pestizidanalysen von Obst und Gemüse zeigen, dass trotz festliegender Grenzwerte immer wieder Überschreitungen zu Lasten des Verbrauchers festzustellen sind.

Zu den *Herbiziden* gehören z.B. *2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure* und *Nitrofen*. Ersteres ist Bestandteil von *Agent Orange*, das im Vietnamkrieg als Entlaubungsmittel eingesetzt wurde und bei den Soldaten bleibende Gesundheitsschäden verursachte. Letzteres ist ein Kontaktherbizid für den Einsatz im Gemüse- und Blumenanbau, das heute wegen seiner Krebs erzeugenden Wirkung nicht mehr verwendet werden darf. Beide Verbindungen leiten sich vom *Chlorphenol* ab und enthalten ein Ether-Strukturelement.



„Agent Orange"
(2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure)



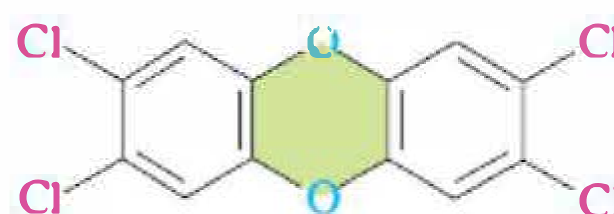
Nitrofen



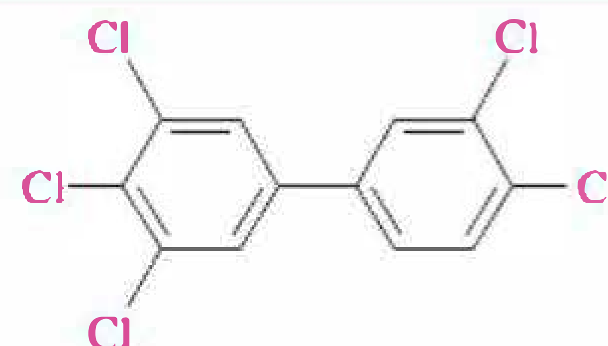
Dioxin in Fleisch und Eiern

Dioxine und ***polychlorierte Biphenyle*** sind Umweltgifte, die bei der technischen Synthese von Chlorphenolen und bei der Verbrennung von organischem Material in Gegenwart von Chlorverbindungen entstehen. Sie sind extrem *lipophil* und wenig flüchtig, d.h., sie sind in der Umwelt stets mit Lipiden vergesellschaftet und weniger im Wasser oder in der Atmosphäre zu finden. Im Ökosystem der Erde sind sie aufgrund geothermischer Prozesse weit verbreitet, d.h., es gibt auch für den Menschen eine natürliche Belastung im Picogramm-Bereich (1 pg = 10^{-12} g), die als Folge der Industrialisierung stetig zugenommen hat.

Dioxin



Dioxin („Seveso-Gift")



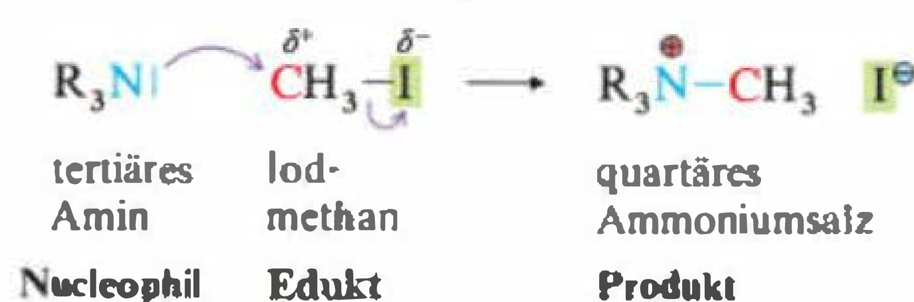
polychloriertes Biphenyl (PCB)

Gefährlich wird es, wenn die Dioxine oder PCBs in größerer Konzentration in die Umwelt gelangen, sich über die Nahrungskette (z.B. im Tierfutter) punktuell anreichern und auf dem Wege über Fleisch oder Eier den Menschen erreichen. Heute weiß man, dass Dioxin (TCDD) u.a. Oberflächenrezeptoren besetzt, die mit dem Steroidhormon-Stoffwechsel des endokrinen Systems verbunden sind. Mögliche Folgen können Unfruchtbarkeit, fetale Fehlbildungen nnd Leberkrebs sein. Sichtbares Zeichen einer ***Dioxinvergiftung*** beim Menschen ist die schlecht heilende *Chlorakne*. Die Frage, welche Gefahr von einer Dioxin-Dauerbelastung unterhalb einer akut toxischen Konzentration ausgeht, ist ungeklärt.

13.6 Nucleophile Substitution

13.6.1 Allgemeines

Die nucleophile Substitution ist ein wichtiger Reaktionstyp bei der Umsetzung organischer Moleküle. Reaktionen dieses Typs sind in den vorhergehenden Kapiteln schon mehrfach aufgetaucht, z.B. bei der Bildung eines quartären Ammoniumsalzes aus einem tertiären Amin und Iodmethan (☞ Kap. 13.4.3).



Nucleophil

Abgangsgruppe

Hier verdrängt ein Nucleophil (blau markiert) mit seinem freien Elektronenpaar einen Substituenten (hier I) im Edukt. Das angegriffene C-Atom im Edukt ist positiv polarisiert, d. h. elektrophil (rot markiert). Die neue kovalente N–C-Bindung im Produkt entsteht aus dem freien Elektronenpaar des Nucleophils. Die C–I-Bindung im Edukt hingegen wird heterolytisch gespalten, d. h., die sog. Abgangsgruppe $I^{\ominus}$ nimmt ihr bindendes Elektronenpaar bei der Ablösung mit. Die Richtung des Elektronenangriffs und der Elektronenverschiebung wird durch gebogene Pfeile markiert. Die Pfeilspitze weist auf das Atom, das durch ein Elektronenpaar angegriffen wird bzw. ein Elektronenpaar aufnimmt. Diese Schreibweise verdeutlicht anschaulich einen Reaktionsablauf. In unserem Beispiel handelt es sich um eine nucleophile Substitution vom S_N2-Typ (☞ Kap. 13.6.3).

! Gekrümmte Pfeile in einem Reaktionsschema zeigen die Verschiebung von Elektronen an. Der Pfeil geht von einem elektronenreichen Zentrum aus und endet an dem Zentrum, das die Elektronen aufnimmt.

Wir verallgemeinern obige Reaktion nun und geben das Edukt als $R_3C–X$ vor (R = H und/oder Alkyl- bzw. Arylreste, X = Abgangsgruppe). Ist das Nucleophil ein *Anion* ($Nu^{\ominus}$) und wird die Abgangsgruppe als Anion ($X^{\ominus}$) abgespalten, dann sind Edukt wie Produkt ungeladen (Tab. 13/4).

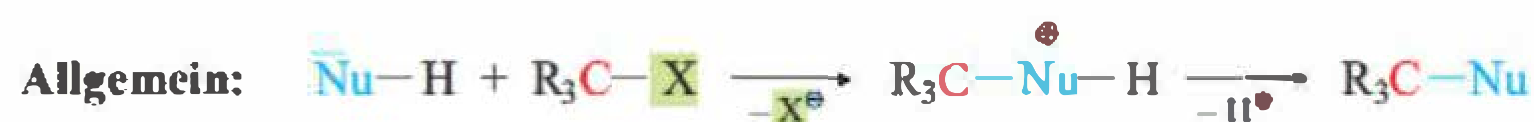
Allgemein: 

$$\overline{Nu}^{\ominus} + R_3C{-}X \longrightarrow R_3C{-}Nu + |X^{\ominus}$$

Tab. 13/4 Nucleophile Substitution mit Anion-Nucleophilen ($Nu^{\ominus}$).

Nucleophil	Edukt	Produkt	Substanzklasse
$H\overline{O}|^{\ominus}$	$+ R_3C{-}X \xrightarrow[-X^{\ominus}]{}$	$R_3C{-}OH$	Alkanol
$R'\overline{O}|^{\ominus}$	$+ R_3C{-}X \xrightarrow[-X^{\ominus}]{}$	$R_3C{-}OR'$	Ether
$H\overline{S}|^{\ominus}$	$+ R_3C{-}X \xrightarrow[-X^{\ominus}]{}$	$R_3C{-}SH$	Thiol
$|\overline{I}|^{\ominus}$	$+ R_3C{-}X \xrightarrow[-X^{\ominus}]{}$	$R_3C{-}I$	Iodalkan

Treten *ungeladene* Moleküle als Nucleophil auf, so sind dies in der Regel Dipolmoleküle, die ein Proton abspalten können (Nu–H). Verdrängt Nu–H die Abgangsgruppe als Anion ($X^{\ominus}$) aus dem Edukt, dann ist das zunächst gebildete Zwischenprodukt ein Kation, das unter Abgabe eines Protons das ungeladene Produkt liefert (Tab. 13/5).

Allgemein: 

$$\overline{Nu}{-}H + R_3C{-}X \xrightarrow[-X^{\ominus}]{} R_3C{-}\overset{\oplus}{Nu}{-}H \xrightarrow[-H^{\oplus}]{} R_3C{-}Nu$$

Die Bedeutung der nucleophilen Substitution liegt darin, dass verschiedene funktionelle Gruppen in ein Molekül eingeführt werden können. Aus den Tabellen 13/4 und 13/5 ergibt sich, mit welchen Reagenzien Produkte welcher Substanzklassen entstehen.

Tab. 13/5 Nucleophile Substitution mit ungeladenem Nucleophil (Nu-H).

Nucleophil		Edukt		Zwischenprodukt		Produkt	Substanzklasse
$H_2\bar{O}$	+	$R_3C{-}X$	$\xrightarrow[-X^{\ominus}]{}$	$R_3C{-}\overset{\oplus}{O}(H)H$	$\xrightarrow[-H^{\oplus}]{}$	$R_3C{-}OH$	Alkanol
$R\bar{O}H$	+	$R_3C{-}X$	$\xrightarrow[-X^{\ominus}]{}$	$R_3C{-}\overset{\oplus}{O}(H)R$	$\xrightarrow[-H^{\oplus}]{}$	$R_3C{-}O{-}R$	Ether
$R\bar{N}H_2$	+	$R_3C{-}X$	$\xrightarrow[-X^{\ominus}]{}$	$R_3C{-}\overset{\oplus}{N}H_2{-}R$	$\xrightarrow[-H^{\oplus}]{}$	$R_3C{-}N(H)R$	sek. Amin
$R_2\bar{N}H$	+	$R_3C{-}X$	$\xrightarrow[-X^{\ominus}]{}$	$R_3C{-}\overset{\oplus}{N}(H)R_2$	$\xrightarrow[-H^{\oplus}]{}$	$R_3C{-}NR_2$	tert. Amin

13.6.2 Eigenschaften der Reaktionspartner

Nucleophilie

Nucleophilie. Was ein Nucleophil ist, wissen Sie jetzt. Was aber versteht man unter *Nucleophilie*? Der Ausdruck kennzeichnet die Bereitschaft eines Nucleophils, einen nucleophilen Angriff vorzunehmen. In dieser Bereitschaft unterscheiden sich einzelne Nucleophile z. T. erheblich. Die Unterschiede werden relativ gemessen, d. h., man beobachtet unter gleichbleibenden Versuchsbedingungen, welches Nucleophil im Vergleich mit anderen schneller oder langsamer reagiert. Die *Reaktionsgeschwindigkeit* spielt bei der Definition des Begriffs *Nucleophilie* eine Rolle, damit handelt es sich um eine *kinetische Größe* (☞ Kap. 12).



! Die **Nucleophilie** ist eine kinetische Größe. Sie beschreibt die Bereitschaft eines Nucleophils zu einem nucleopbilen Angriff im Vergleich mit anderen Nucleophilen.

Die Nucleophilie eines Teilchens ist u. a. abhängig von seiner Ladung und Polarisierbarkeit. Je elektronenreicher und leichter polarisierbar eine Spezies, umso reaktiver ist sie als Nucleophil. Für negativ geladene Nucleophile ist in protischen ($H^{\oplus}$-abgebenden) Lösungsmitteln der Solvatationseffekt groß, wodurch sich die Nucleophilie abschwächt. Für die Beispiele der Tabellen 13/4 und 13/5 ergibt sich folgende Reihenfolge, links steht jeweils das stärkste Nucleophil:



$$HS^{\ominus} > I^{\ominus} > RO^{\ominus} > OH^{\ominus} \qquad \text{bzw.} \qquad RNH_2 > ROH > H_2O$$

Basizität

Basizität. Die Basizität ist eine *thermodynamische Größe* und beschreibt die Fähigkeit eines Teilchens, Protonen aufzunehmen (☞ Kap. 8). Hierfür ist wie bei der Nucleophilie ein freies Elektronenpaar erforderlich. Daraus folgt, dass jede Base auch ein Nucleophil ist (und umgekehrt). Nun gehen jedoch die Basizität und die Nucleophilie eines Teilchens keineswegs Hand in Hand. Es kann durchaus sein, dass beim Vergleich zweier Teilchen die schwächere Base das stärkere Nucleophil ist. Ein Beispiel dafür sind $HS^{\ominus}$ und $OH^{\ominus}$. Umgekehrt kann bei einer starken Base die Nucleophilie durch sperrige Reste in der Umgebung des Atoms, von dem der nucleophile Angriff ausgeht, erniedrigt sein (z. B. im *tert*-Butoxid). Außerdem spielen die Solvatationseffekte eine große Rolle, d. h., das verwendete Lösungsmittel beeinflusst sowohl die Basizität als auch die Nucleophilie eines Teilchens.

! Die **Basizität** ist eine thermodynamische Größe. Sie beschreibt die Bereitschaft eines Teilchens, Protonen aus der Umgebung aufzunehmen. Bei der Protonenübertragung stellt sich ein Gleichgewicht ein.

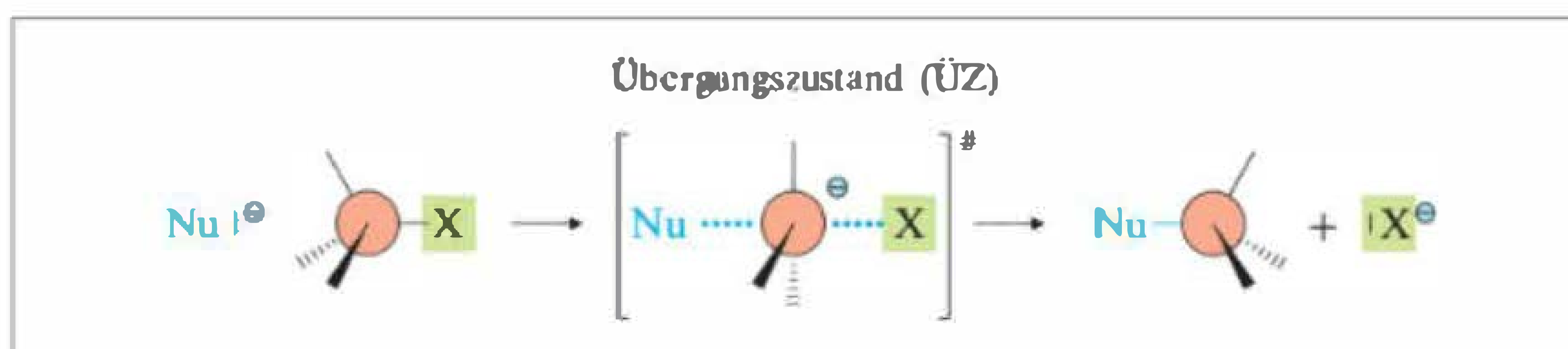
Abgangsgruppe

Abgangsgruppe. Die Reaktionsgeschwindigkeit einer nucleophilen Substitution wird auch von der *Abgangsgruppe* beeinflusst. Sie verlässt das C-Atom mit ihrem Elektronenpaar umso leichter, je besser dieses bzw. eine resultierende negative Ladung stabilisiert werden kann. Gute Abgangsgruppen sind z.B. Halogenide ($I^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $Cl^{\ominus}$), Sulfonate ($RSO_3^{\ominus}$) oder Wasser. Eine schlechte Abgangsgruppe ist z.B. $OH^{\ominus}$. Durch Protonierung lässt sich die Hydroxygruppe eines Alkanols in $R{-}OH_2^{\oplus}$ überführen, diese Gruppe kann dann als Wasser leichter abgespalten werden.

13.6.3 S_N2-Reaktion

Übergangszustand

Bei einer S_N2-Reaktion nähert sich das Nucleophil mit seinem freien Elektronenpaar dem sp^3-C-Atom des Eduktes von der Rückseite her, d.h. der der Abgangsgruppe gegenüberliegenden Seite. Bei dieser Annäherung wird ein *Übergangszustand* (ÜZ) durchlaufen, bei dem Nucleophil und Abgangsgruppe *gleichermaßen* am C-Atom hängen. In dem Maße, wie die Abgangsgruppe mit ihrem Bindungselektronenpaar das C-Atom verlässt, entsteht die neue Atombindung.



Die sp^3-Orbitale am Edukt lassen sich mit einem Regenschirm vergleichen, der im Wind umklappt. Es liegt am Ende wieder die Tetraedergeometrie eines sp^3-C-Atoms vor. Setzt man als Edukt eine chirale Verbindung ein (☞ Kap. 18), so bleibt die optische Aktivität im Produkt zwar erhalten, es erfolgt jedoch durch den Rückseitenangriff eine Umkehr der Konfiguration (*Inversion*, Walden-Umkehr).

Inversion

Das Energiediagramm macht deutlich, dass bei dieser Reaktion *keine* stabile Zwischenstufe entsteht (Abb. 13/1 A). Die Reaktion ist 2. Ordnung, d.h., ihre Reaktionsgeschwindigkeit hängt sowohl von der Konzentration des Eduktes als auch der des Nucleophils ab (☞ Kap. 12.2). Der ganze Prozess läuft in einem Schritt (konzertiert) unter Beteiligung zweier Teilchen ab. Man spricht von einer bimolekularen nucleophilen Substitution (S_N2-Reaktion). S steht für Substitution, N für nucleophil und 2 für bimolekular.

13.6.4 S_N1-Reaktion

Unimolekulare nucleophile Substitutionen (S_N1-Reaktionen) verlaufen zweistufig. Im ersten (langsamen) Schritt wird die C–X-Bindung heterolytisch gespalten, die Abgangsgruppe

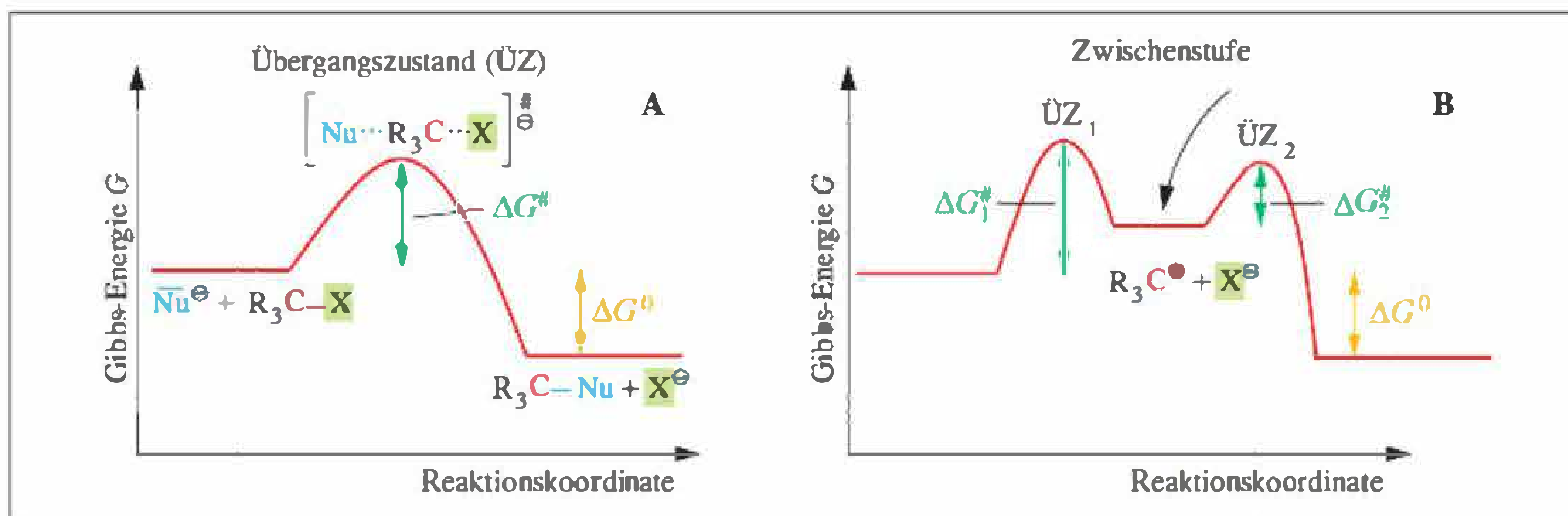
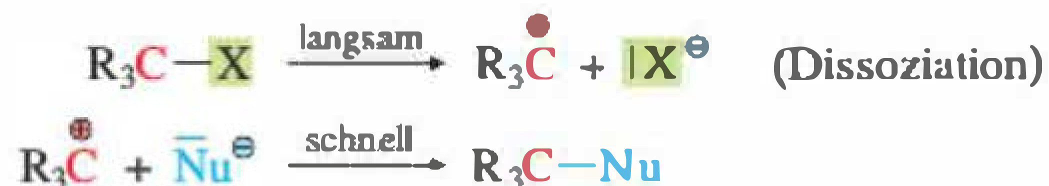


Abb. 13/1 Energiediagramm einer S_N2-Reaktion (A) und einer S_N1-Reaktion (B).

Zwischenstufe

$X^{\ominus}$ verlässt das sp^3-C-Atom unter Mitnahme der Bindungselektronen. Zurück bleibt ein Carbenium-Ion als kurzlebige Zwischenstufe *(Intermediat)*, sein C-Atom ist wegen der Dreibindigkeit sp^2-hybridisiert, d.h. trigonal. Die Elektronenlücke des Carbenium-Ions wird im erheblich schneller verlaufenden zweiten Reaktionsschritt aufgefüllt, indem es sich mit dem in der Lösung gleichzeitig vorhandenen Nucleophil zum Substitutionsprodukt $R_3C–Nu$ verbindet. Das Nucleophil greift das Edukt also nicht aktiv an. Erst wenn das Carbenium-Ion vorliegt, kommt das Nucleophil zum Einsatz und fängt das Carbenium-Ion zum Substitutionsprodukt ab.



Das Energiediagramm dieser Reaktion macht deutlich, dass die *Zwischenstufe* real existiert (Abb. 13/1 B). Sie kann z.B. spektroskopisch oder über andere Abfangreaktionen nachgewiesen werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei S_N1-Reaktionen ist die anfängliche Bildung des *Carbenium-Ions*, alles andere hat auf die Geschwindigkeit keinen Einfluss mehr. Damit läuft die S_N1-Reaktion nach 1. Ordnung ab und sie ist unimolekular (☛ Kap. 12.2), weil nur ein Teilchen am geschwindigkeitsbestimmenden Elementarprozess beteiligt ist.

S_N1-Reaktion

Das C-Atom im Carbenium-Ion ist sp^2-hybridisiert. Die Bindungsorbitale für die drei Substituenten liegen in einer Ebene. Das unbesetzte *p*-Orbital steht senkrecht auf dieser Ebene und ist nach oben und unten ausgerichtet. Der Angriff des Nucleophils kann deshalb von beiden Seiten des trigonalen Carbenium-Ions erfolgen. Wenn das sp^3-C-Atom im Edukt chiral war, führt eine S_N1-Reaktion zu einer Racemisierung an diesem C-Atom (☛ Kap. 18).

Racemisierung

13.6.5 Vergleich der S_N1- und S_N2-Reaktion

Ob eine nucleophile Substitution nach S_N2 oder S_N1 abläuft, hängt u. a. auch von der Struktur des Eduktes und vom Lösungsmittel ab (Tab. 13/6).

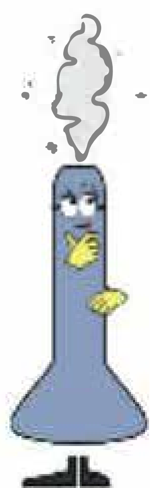
S_N2-Reaktionen laufen bevorzugt bei Verbindungen ab, die am elektrophilen C-Atom noch mindestens ein H-Atom tragen. Dies sind Methylverbindungen (CH_3X), primäre (RCH_2X) oder sekundäre (R_2CHX) Edukte. Diese Strukturvorgabe folgt aus dem mechanistisch notwendigen Rückseitenangriff des Nucleophils, der Platz am sp^3-C-Atom des Eduktes erfordert. Je höher substituiert dieses ist, desto weniger Platz ist für das Nucleophil vorhanden. Durch die räumliche Ausdehnung der Substituenten kommt es zu einer sterischen Hinderung.

sterische Hinderung

Dagegen reagieren die höher substituierten tertiären (R_3CX) und z. T. auch die sekundären Edukte (R_2CHX) bevorzugt nach S_N1. Dies liegt in der Stabilität des jeweiligen Carbe-

Tab. 13/6 Vergleich S_N1- und S_N2-Reaktion.

	S_N1-Reaktion	**S_N2-Reaktion**
geschwindigkeits-bestimmender Schritt	unimolekular	bimolekular
Verlauf	zweistufig; erst Spaltung der C–X-Bindung, dann Bildung der C–Nu-Bindung	einstufig; Spaltung der C–X-Bindung und Bildung der C–Nu-Bindung erfolgen gleichzeitig
Zwischenstufe	Carbenium-Ion	keine
stereochemischer Verlauf	Racemisierung	Inversion der Konfiguration
Strukturvorgabe für das sp^3-C-Atom im Edukt	tertiär, sekundär	Methylverbindungen, primär, sekundär
bevorzugtes Lösungsmittel	polar protisch	polar aprotisch



nium-Ions begründet. Je höher substituiert das Carbenium-Ion ist, umso stabiler ist es aufgrund der +I-Effekte der Alkylsubstituenten (☞ Kap. 11.5.3).

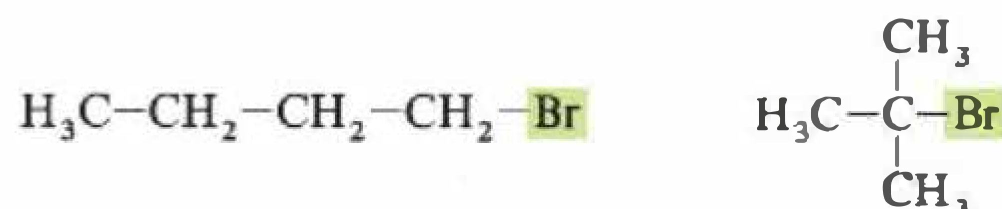
Polare, protische ($H^{\oplus}$-abgebende) Lösungsmittel wie z. B. Methanol oder Wasser begünstigen eine S_N1-Reaktion, weil sie die Ionen der Zwischenstufe besser solvatisieren können. Polare, aprotische Lösungsmittel wie z. B. Aceton, Acetonitril ($H_3C–CN$) oder Dimethylsulfoxid ($H_3C–SO–CH_3$) begünstigen dagegen S_N2-Reaktionen, weil sie die Nucleophilie des angreifenden Teilchens nicht durch starke Solvatation erniedrigen. Bei sekundären Edukten kann man den Verlauf nach S_N2 oder S_N1 zuweilen allein über das Lösungsmittel steuern.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
nucleophile Substitution – Nucleophil – Nucleophilie – Abgangsgruppe – S_N2-Reaktion – Übergangszustand – Carbenium-Ion – S_N1-Reaktion – Zwischenstufe.

Aufgaben

1. Formulieren Sie die Umsetzung von Natrium-ethoxid (Natriumethanolat) mit Iodethan! Wie heißt das Reaktionsprodukt? Welches ist hier das Nucleophil, welches die Abgangsgruppe?
2. Wie könnte man experimentell feststellen, ob eine nucleophile Substitution nach S_N2 oder S_N1 abläuft?
3. Welche Produkte entstehen bei der erschöpfenden *Methylierung* von Ammoniak mit Iodmethan?
4. Welches der beiden *Halogenalkane* wird mit $OH^{\ominus}$ bevorzugt nach S_N1 reagieren? Welches Lösungsmittel würden Sie nehmen? Wie heißt das Reaktionsprodukt?

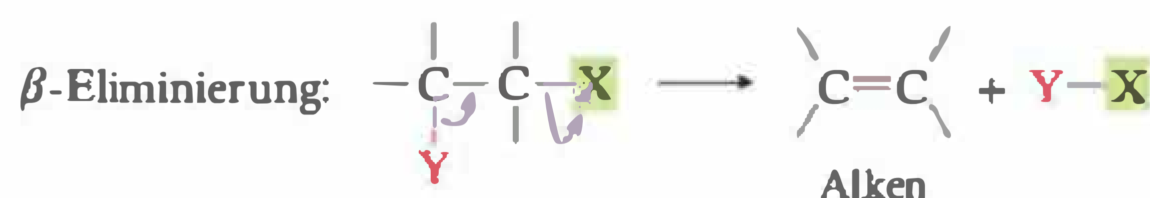


5. Nucleophile sind auch Basen. Warum erlaubt die Basizität eines Nucleophils keine zuverlässige Aussage über dessen Nucleophilie?
6. Nennen Sie zwei protische und zwei aprotische Lösungsmittel!

13.7 Eliminierungen

13.7.1 Allgemeines

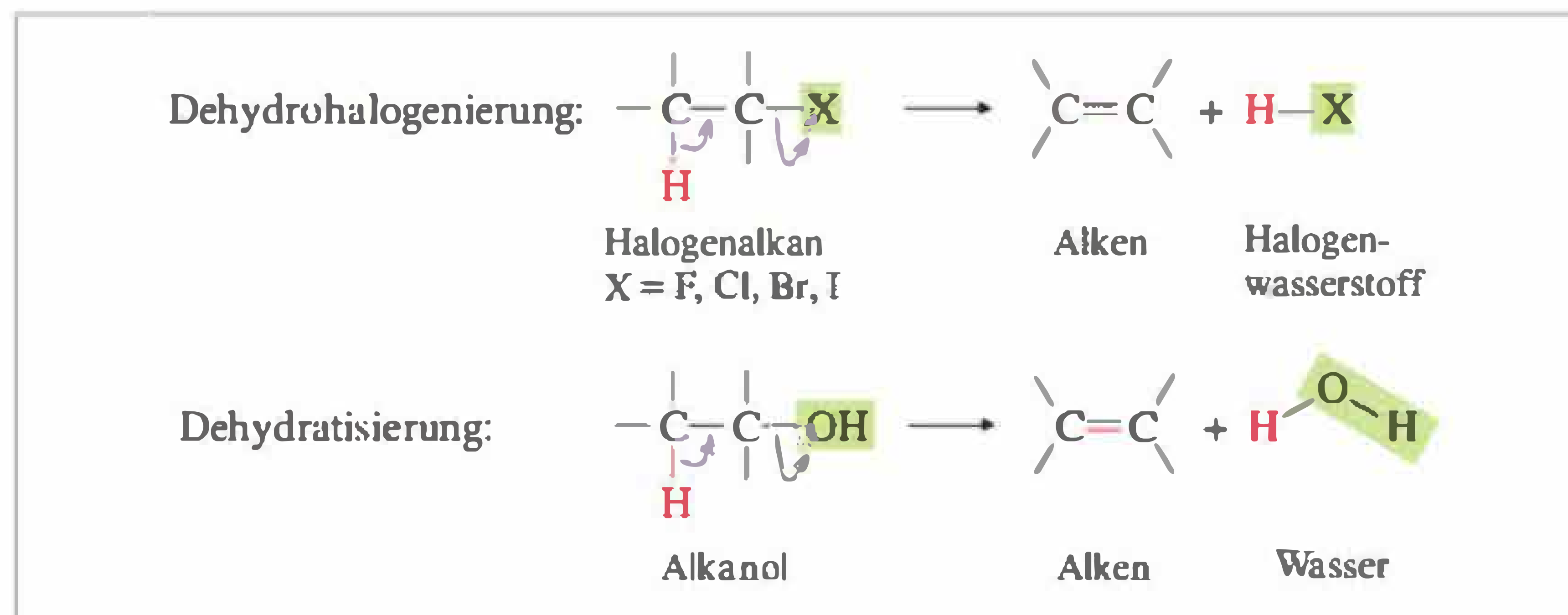
Der Reaktionstyp, der jetzt besprochen wird, ist auch schon erwähnt worden. Die sog. Eliminierung kann man als Umkehrreaktion der *Addition* eines Moleküls X–Y an ein Alken auffassen (☞ Kap. 11.5.3). Durch Austritt der beiden Teilchen X und Y von benachbarten C-Atomen aus einem Molekül entstehen Alkene. Man spricht in diesem Fall von einer *1,2-Eliminierung* oder *β-Eliminierung*.



Dehydrohalogenierung
Dehydratisierung

Bei vielen Eliminierungen wird aus einem Halogenalkan Halogenwasserstoff (HX) abgespalten, man spricht von einer Dehydrohalogenierung, oder ein Alkanol verliert Wasser, was man als Dehydratisierung bezeichnet. Die Dehydratisierung haben wir in ☞ Kapitel

13.1.2 schon kennen gelernt, auch die Tatsache, dass die OH-Gruppe des Alkanols protoniert werden muss, damit sie als Wasser abspaltbar wird.

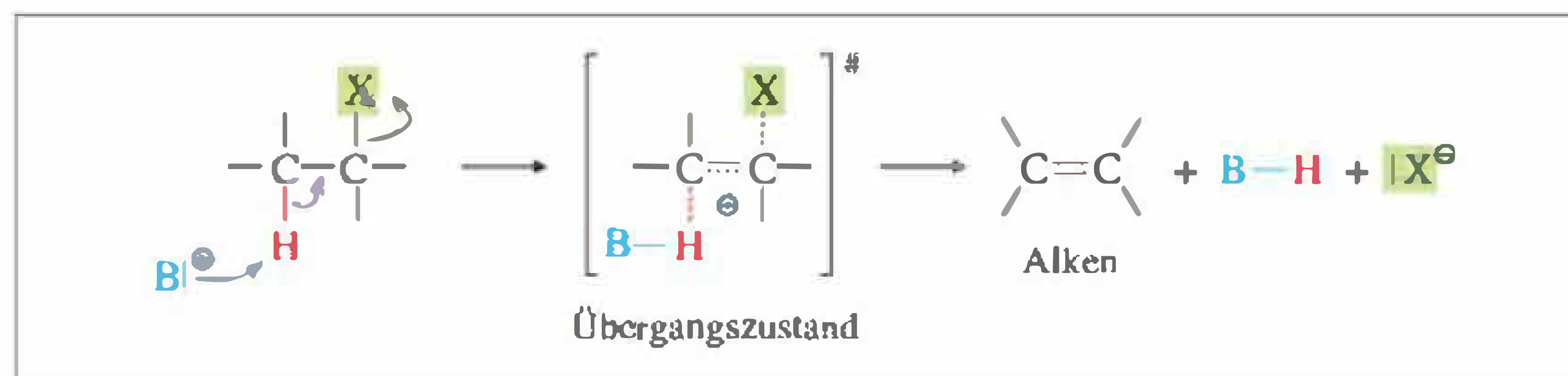


Wie bei der nucleophilen Substitution unterscheidet man auch bei der Eliminierung zwei verschiedene Mechanismen, je nachdem ob die beiden Bindungen an den benachbarten C-Atomen gleichzeitig (E2-Reaktion) oder nacheinander gespalten werden (E1-Reaktion).

13.7.2 E2-Reaktionen

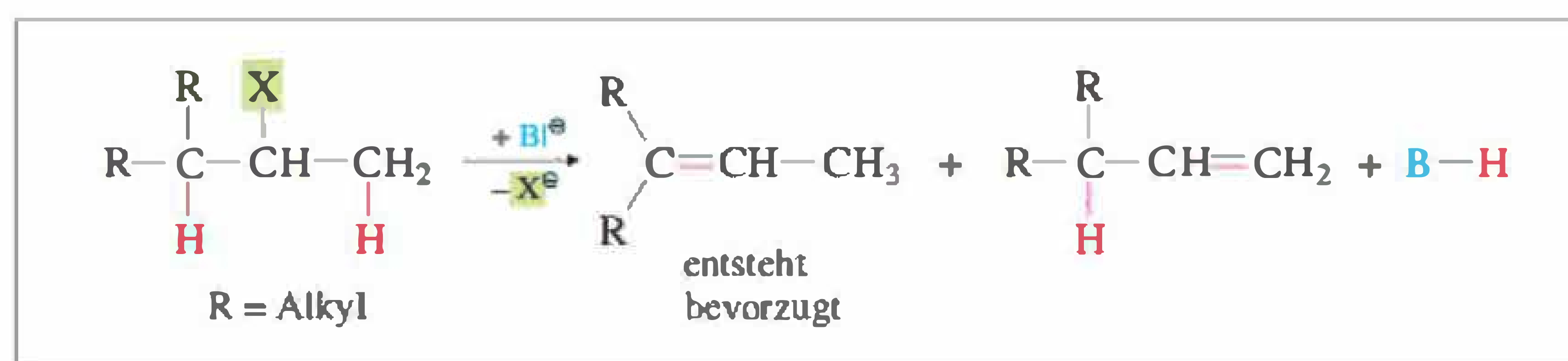
E2-Reaktion

Der E2-Reaktion liegt ein bimoleknlarer Mechanismus zu Grunde (E steht für Eliminierung, 2 für bimolekular). Es laufen folgende, durch Pfeile markierte Elektronenpaarverschiebungen gleichzeitig (konzertiert) ab: Abspaltung eines Protons durch die Base ($B^{\ominus}$), Veränderung der Hybridisierung der benachbarten C-Atome von sp^3 zu sp^2 und Bildung der Doppelbindung unter Spaltung der C–X-Bindung ($X^{\ominus}$ als Abgangsgruppe). Im Übergangszustand sind alle beteiligten Bindungen schon gelockert bzw. vorgeprägt. Die Reaktion ist einstufig. Das Proton wird bevorzugt in *anti*-Stellung zur Abgangsgruppe X abgespalten (☞ Kap. 11.2.4), da hier die Überlappung der beiden entstehenden *p*-Orbitale, die zur Bildung der π-Bindung führt, am größten ist.



regioselektiv

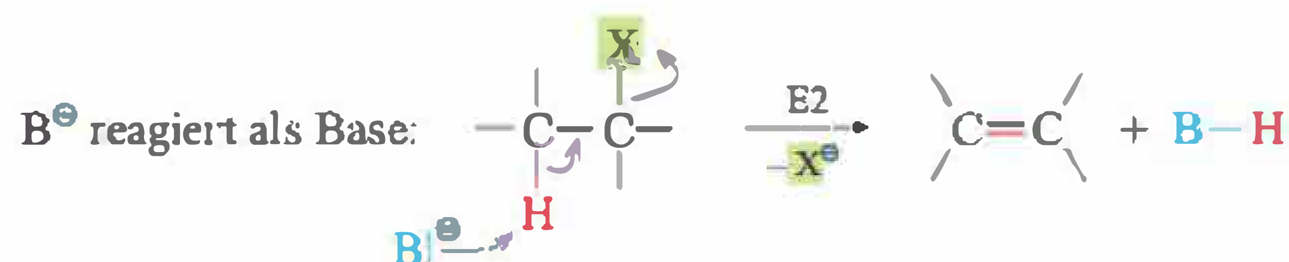
Verfügt ein Edukt links und rechts vom C-Atom, das die Abgangsgruppe X trägt, über β-H-Atome, dann kann die Eliminierung in die eine oder andere Richtung erfolgen. Oft verlaufen derartige Reaktionen regioselektiv, d.h., es wird bevorzugt das höher substituierte Alken gebildet *(Regel von Saytzev)*. Ist die verwendete Base sterisch sehr sperrig gebaut (z.B. *tert*-Butoxid), kann sich die Richtung der Eliminierung auch umdrehen, weil die Base an ein H-Atom der Methylgruppe leichter herankommt.



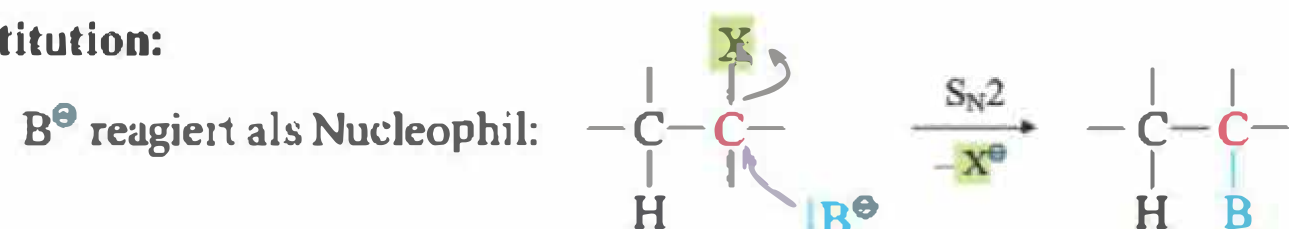
Viele Nucleophile sind Basen und umgekehrt (☞ Kap. 13.6.2). Diese Dualität führt dazu, dass die E2-Reaktion mit einer S_N2-Reaktion am X-tragenden sp^3-C-Atom oft in *Konkur-*

renz steht. Basizität bzw. Nucleophilie der Teilchen und Strukturvorgaben bei den Edukten bestimmen den Reaktionsablauf.

Eliminierung:



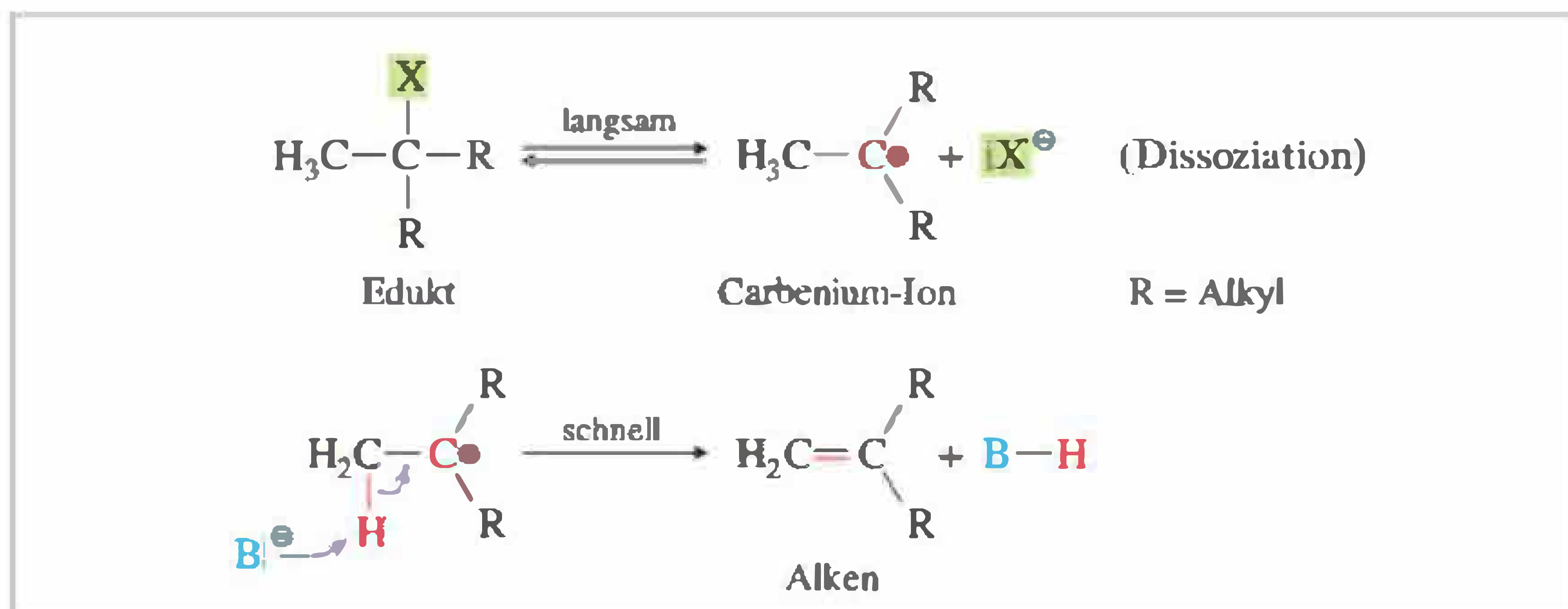
Nucleophile Substitution:



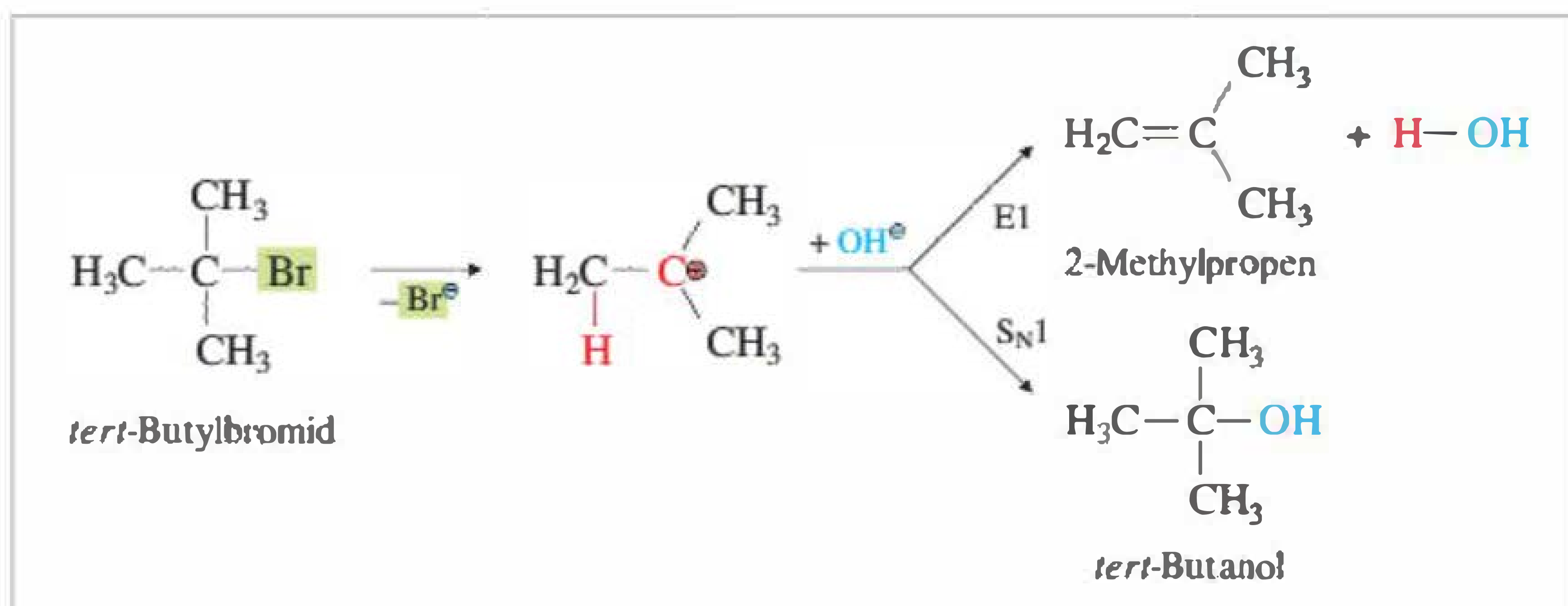
13.7.3 E1-Reaktionen

E1-Reaktion

Die unimolekulare Eliminierung (E1-Reaktion) ist ein zweistufiger Prozess. Im geschwindigkeitsbestimmenden ersten Schritt verlässt die Abgangsgruppe X unter Mitnahme des bindenden Elektronenpaares das sp^3-C-Atom. Neben $X^\ominus$ bildet sich als Zwischenstufe ein Carbenium-Ion mit einem sp^2-C-Atom, der Prozess bis hierhin entspricht einer Dissoziation. Durch Abspaltung eines Protons von einem der benachbarten C-Atome entsteht das Alken.



Bis zur Stufe des Carbenium-Ions entspricht der Verlauf der E1-Reaktion dem der S_N1-Reaktion. Von dieser Zwischenstufe ausgehend, stehen die rasch ablaufenden Folgereaktionen in Konkurrenz zueinander. Je nach Basizität bzw. Nucleophilie des angreifenden Teilchens erfolgt entweder die Deprotonierung eines β-H-Atoms zum Alken (E1-Produkt) oder der nucleophile Angriff am positiv geladenen C-Atom zum Substitutionsprodukt (S_N1-Produkt). Dies wird am Beispiel von *tert*-Butylbromid (2-Brom-2-methylpropan) erläutert, das mit $OH^\ominus$ als Base bzw. Nucleophil reagiert.





Worauf es ankommt
Die Kunst der Chemiker besteht darin, für Reaktionen, die in verschiedene Richtungen und nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen können, die Bedingungen so auszuarbeiten, dass eine vorhersagbare Reaktionslenkung möglich wird. Eine chemische Synthese entspricht erst dann den Anforderungen, wenn nur das gewünschte Produkt in möglichst hoher Ausbeute entsteht. Dies bedeutet, dass neben einem spezifischen Reaktionsablauf auch die Regio- und Stereoselektivität (☛ Kap. 18) gewährleistet sein müssen. Die Herstellung von Produktgemischen erfordert im Nachhinein deren Trennung in die Einzelkomponenten, was zeitraubend und teuer ist.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
Eliminierung – Base – Abgangsgruppe – E2-Reaktion – E1-Reaktion – Carbenium-Ion – Stabilität von Alkenen – Übergangszustand – Zwischenstufe – Konkurrenzreaktion.

Aufgaben

1. Formulieren die die β-Eliminierung von *Bromethan mit NaOH*! Welche Konkurrenzreaktion ist möglich?
2. Wenn Sie *Ethanol mit Säure* behandeln, welche Produkte können sich bilden?
3. Formulieren Sie die Reaktion von *2-Brom-2-methylpropan in Methanol*. Welche Produkte können entstehen und nach welchem Mechanismus wurden sie jeweils gebildet?
4. Sie möchten das Produktverhältnis obiger Reaktion zugunsten des Eliminierungsproduktes verschieben. Wie würden Sie das machen?
5. Wenn Sie *1-Methyl-cyclohexan-1-ol* mit Schwefelsäure dehydratisieren, welche beiden Produkte sind möglich und welches wird bevorzugt entstehen?
6. Die Unterschiede von S_N1- und S_N2-Reaktionen sind in Tabelle 13/6 vergleichend zusammengestellt. Versuchen Sie eine ähnliche Tabelle für *E1- und E2-Reaktionen* zu entwerfen!

KAPITEL

14 Aldehyde und Ketone

Orientierung

Wenn Sie einen Kuchen backen wollen, greifen Sie u. a. zu Mehl, Zucker, Hefe, Vanille, Zimt, Bittermandelöl und Butteraroma; ohne es zu realisieren, befinden Sie sich mitten in der „Werkstatt" der Aldehyde und Ketone. Die für diese Substanzklasse charakteristische Carbonylgruppe enthält eine C=O-Doppelbindung, die leicht mit anderen Stoffen reagiert. Neben den Kohlenhydraten wie z. B. Glucose, Fructose und deren Umwandlungsprodukten in der Gylkolyse (☞ Kap. 20) gehören zahlreiche Aromastoffe, Vitamine und Hormone hierher. Die Reaktivität der Carbonylgruppe verleiht organischen Molekülen Flexibilität, d.h., insbesondere Aldehyde treten bei Stoffumwandlungen häufig nur als Zwischenstufen auf.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

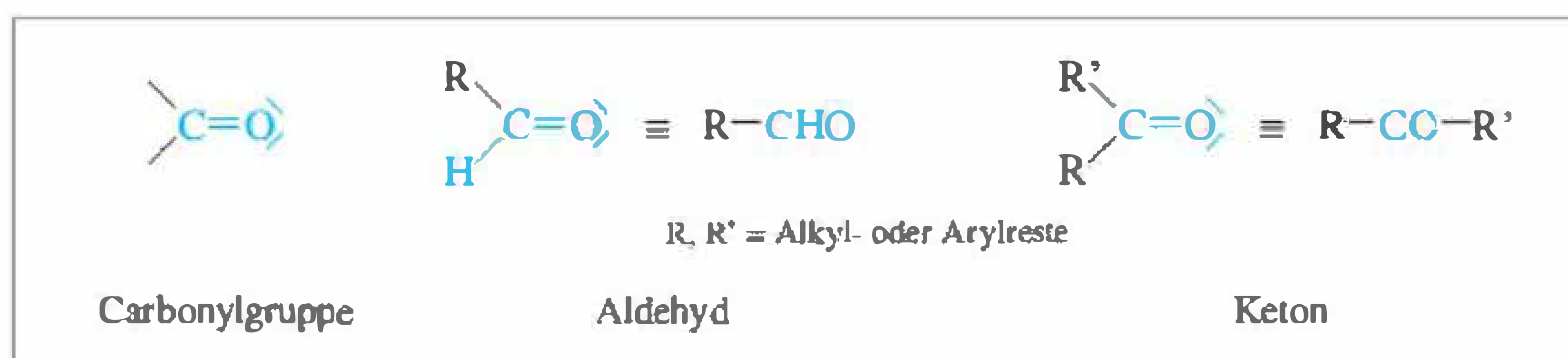
- Wie erkennt man Aldehyde und Ketone, was haben sie gemeinsam, was unterscheidet sie?
- Wie laufen Reaktionen an der Carbonylgruppe ab und wozu führen sie?
- Was ist die Keto-Enol-Tautomerie?
- Wie beeinflusst die Carbonylgruppe das Reaktionsverhalten benachbarter C-Atome?
- Durch welche Reaktionen werden Vitamin A (Sehprozess) und Pyridoxalphosphat (Transaminierung) in den Stoffwechsel eingebunden?

14.1 Bau und Reaktionsverhalten der Carbonylgruppe

Aldehyd

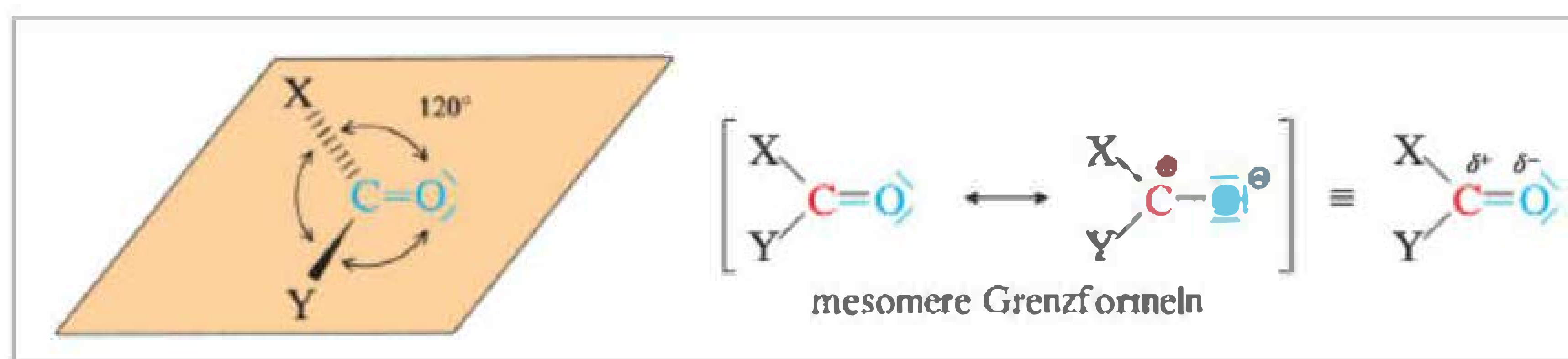
Keton

Das charakteristische Strukturmerkmal von Aldehyden und Ketonen ist die *Carbonylgruppe* mit einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung. Ferner trägt das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe ein H-Atom und einen organischen Rest bei Aldehyden (Ausnahme: Formaldehyd mit zwei H-Atomen), zwei organische Reste, die über Kohlenstoffatome an das Carbonyl-C-Atom gebunden sind, bei Ketonen.



Carbonylgruppe

In der Carbonylgruppe (CO-Gruppe) ist ein sp^2-hybridisiertes trigonales C-Atom mit einem Sauerstoffatom durch eine Doppelbindung verbunden, die sich wie bei der C=C-Doppelbindung aus einer σ-Bindung und einer π-Bindung zusammensetzt. Das O-Atom trägt zwei freie Elektronenpaare, die als Striche markiert sind. Alle direkt am Carbonyl-C-Atom gebundenen Atome liegen in einer Ebene, der Bindungswinkel beträgt 120°.



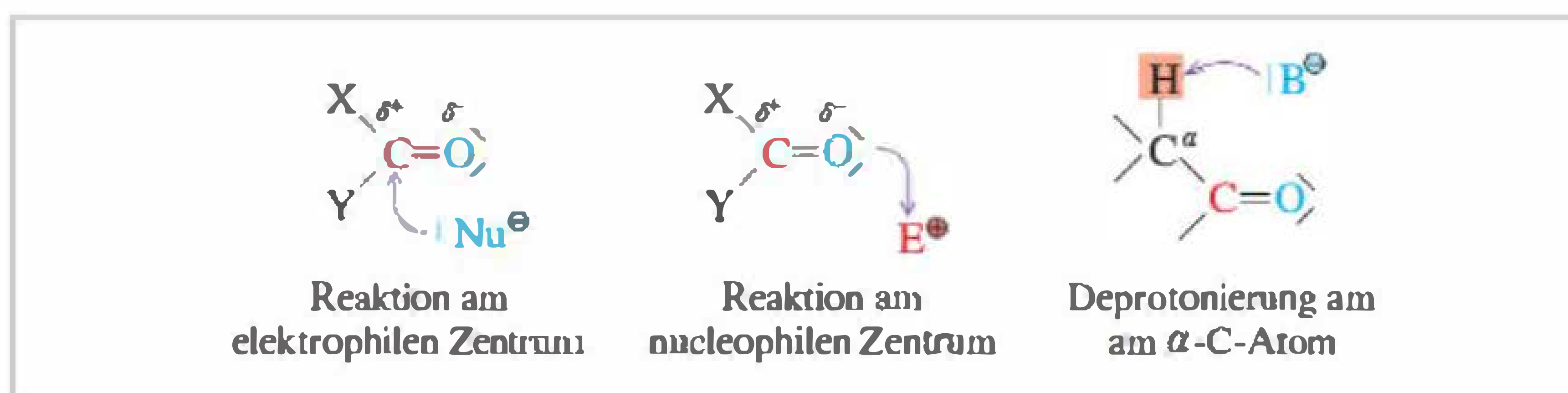
Polarisierung und Reaktivität. Anders als bei C=C-Doppelbindungen ist die *C=O-Doppelbindung* stark polarisiert: Das elektronegativere Sauerstoffatom trägt eine negative (δ^-), das Kohlenstoffatom eine positive (δ^+) Partialladung. Die Polarisierung wirkt sich stärker auf die π- als auf die σ-Bindung aus, sie ist deshalb ausgeprägter als z. B. bei den Alkoholen. Die Carbonylgruppe ist mesomeriestabilisiert, d. h., es existiert eine zweite Grenzformel, in der das Elektronenpaar der π-Bindung ganz zum O-Atom verschoben ist.

Elektrophil
Nucleophil

Aus der zweiten Grenzformel wird deutlich, dass das Sauerstoffatom der CO-Gruppe leicht ein *Elektrophil* ($E^{\oplus}$, elektronenliebend) anlagern kann, während das Carbonyl-C-Atom bevorzugt mit einem *Nucleophil* ($Nu|^{\ominus}$, kernliebend) reagiert. Die Polarität, die den Bezeichnungen Nucleophil (= Elektronendonator) und Elektrophil (= Elektronenakzeptor) zugrunde liegt (☛ Kap. 11.1.4), führt dazu, dass man das Carbonyl-C-Atom auch als *elektrophiles Zentrum* und das Carbonyl-O-Atom als *nucleophiles Zentrum* bezeichnet. Ein dritter Reaktionsweg im Umfeld der Carbonylgruppe eröffnet sich durch die Abstraktion eines H-Atoms vom α-C-Atom, d. h. von einem C-Atom, das der Carbonylgruppe unmittelbar benachbart steht. Dies gelingt durch eine starke Base (☛ Kap. 14.4).

14

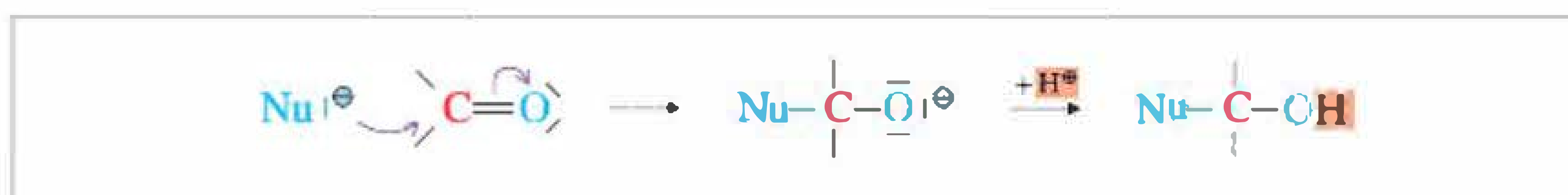
Damit entsteht um die Carbonylgruppe herum ein einzigartiger Reaktionsraum, in dem selektive Stoffumwandlungen möglich sind. Es ist der elektronegativere Sauerstoff, der innerhalb der C=O-Doppelbindungen den Kohlenstoff „belebt", d.h. seine Reaktivität steigert.



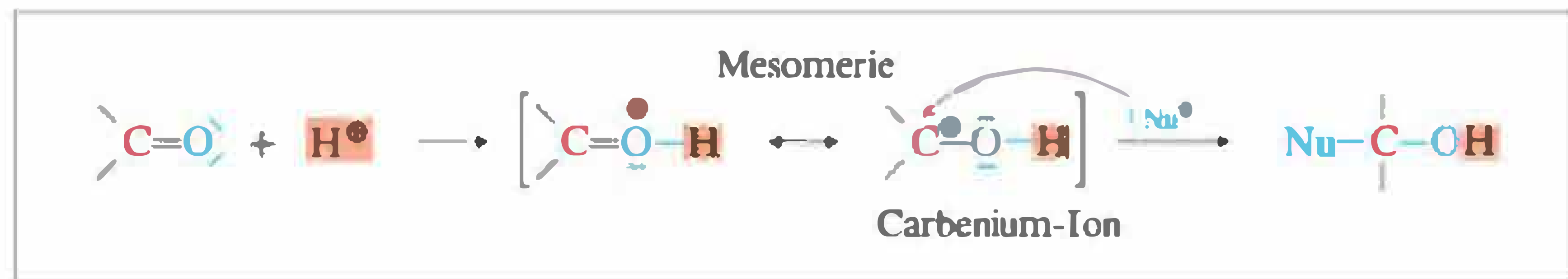
! Die Reaktionsmöglichkeiten der Carbonylgruppe ergeben sich aus ihrer Polarisierung:
1. Angriff eines Nucleophils am Carbonyl-C-Atom (elektrophiles Zentrum),
2. Angriff eines Elektrophils am Carbonyl-O-Atom (nucleophiles Zentrum),
3. Deprotonierung am α-C-Atom durch starke Basen (Enolat-Bildung, ☛ Kap. 14.4).

Reaktionsschritte im Detail. Greift ein Nucleophil am Carbonyl-C-Atom (elektrophiles Zentrum) an, dann verschiebt sich das π-Elektronenpaar zum O-Atom hin, das im zweiten Schritt ein Proton (Elektrophil) anlagert. Das C-Atom geht dabei vom sp^2- in den sp^3-hybridisierten Zustand über, es bildet sich eine so genannte tetraedrische Zwischenstufe. Die Gesamtreaktion ist also eine *Addition* eines Nucleophils an die C=O-Bindung (nucleophile Addition). In dieser Reaktion sind Aldehyde etwas reaktiver als Ketone, da Aldehyde nur eine, Ketone aber zwei Alkylgruppen enthalten, die jeweils einen elektronenschiebenden Effekt (+I-Effekt) ausüben.

! Aldehyde sind reaktiver als Ketone.



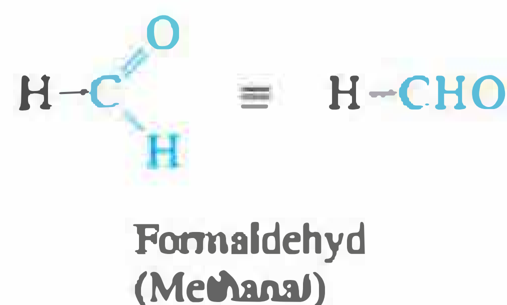
Reicht die Nucleophilie (☛ Kap. 13.6.2) des angreifenden Teilchens nicht aus, dann können starke Säuren *katalytisch* wirken. Ein Proton lagert sich als Elektrophil an das basische Carbonyl-O-Atom (nucleophiles Zentrum) an und verstärkt dadurch die positive Polarisierung am Carbonyl-C-Atom. Dies erleichtert den Angriff des Nucleophils.



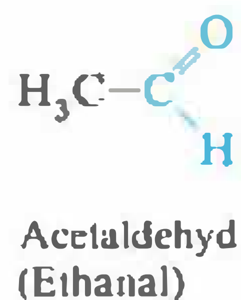
14.2 Struktur und Nomenklatur

Aldehyde. Der einfachste Aldehyd ist Formaldehyd (= Methanal), an seinem Carbonyl-C-Atom hängen zwei H-Atome. In allen anderen Aldehyden trägt die CO-Gruppe ein H-Atom und einen Alkyl- oder Arylrest. Die Kurzschreibweise für Aldehyde lautet R–CHO.

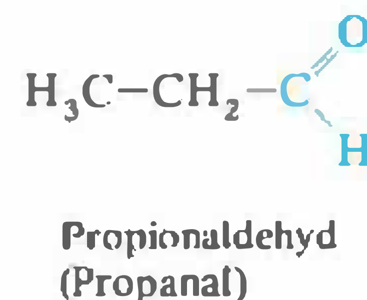
Beispiele für Aldehyde:



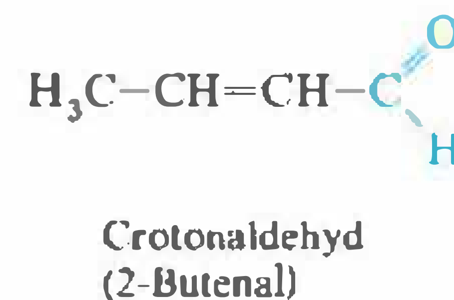
Formaldehyd
(Methanal)



Acetaldehyd
(Ethanal)

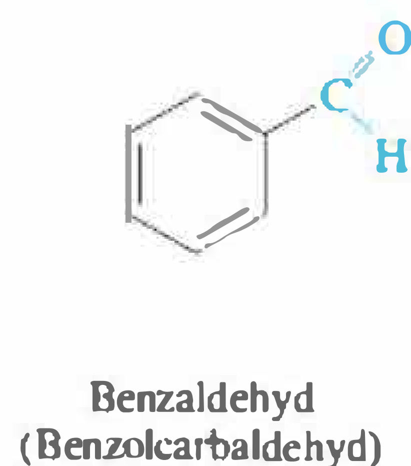


Propionaldehyd
(Propanal)

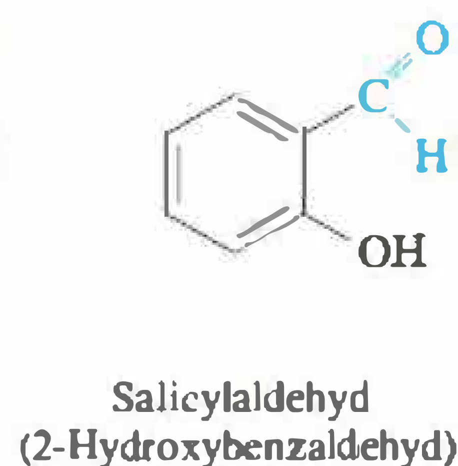


Crotonaldehyd
(2-Butenal)

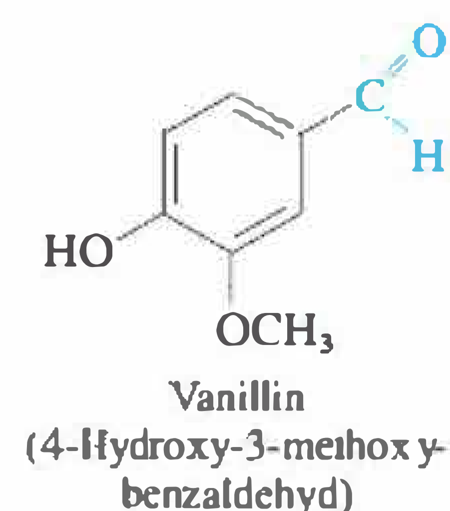
Für eine systematische Bezeichnung der aliphatischen Aldehyde geht man vom zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff aus und fügt die Endsilbe „-al" an. Bei den niederen Aldehyden existieren Trivialname und systematischer Name nebeneinander. Die höheren Homologen des Formaldehyds heißen Acetaldehyd (= Ethanal) und Propionaldehyd (= Propanal). Der einfachste Aldehyd mit einem Arylrest ist der Benzaldehyd, weitere Beispiele sind *Salicylaldehyd* und *Vanillin*.



Benzaldehyd
(Benzolcarbaldehyd)



Salicylaldehyd
(2-Hydroxybenzaldehyd)



Vanillin
(4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd)

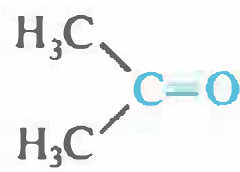


Formalin in der Anatomie
Formaldehyd (= Methanal) ist bei Raumtemperatur ein Gas (Sdp. –21 °C), das stechend riecht. Es denaturiert Eiweißkörper, hemmt Enzyme und tötet Bakterien und Viren ab. Die 35- bis 37%-ige wässrige Lösung von Formaldehyd heißt Formalin. Es dient in Verbindung mit anderen Stoffen zur Konservierung und Fixierung anatomischer Präparate. Formaldehyd kann durch die Haut eindringen und wirkt u. a. haut- und schleimhautreizend, evtl. auch kanzerogen, weshalb größte Vorsicht am Seziertisch angezeigt ist.

Ketone. Trägt die Carbonylgruppe zwei organische Reste, liegen Ketone vor. Der einfachste Vertreter ist das Aceton (= 2-Propanon), bei dem diese Reste gleich sind. Die Reste können jedoch wie beim Ethylmethylketon (= 2-Butanon) oder Acetophenon auch ver-

schieden und gemischt aliphatisch/aromatisch sein. In der systematischen Nomenklatur kennzeichnet die Endsilbe „-on“ ein Keton und eine vorgesetzte Ziffer die Position der CO-Gruppe in einer aliphatischen Kette.

Beispiele für Ketone:



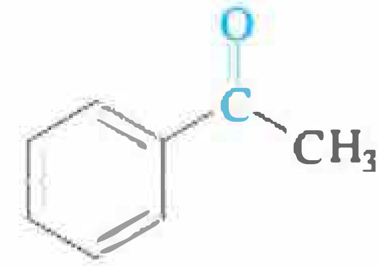
Aceton
(Propanon)



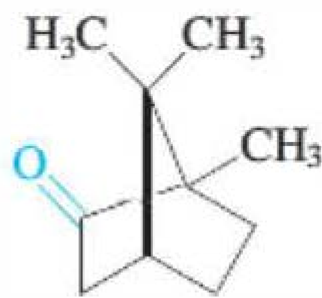
Ethylmethylketon
(Butanon)



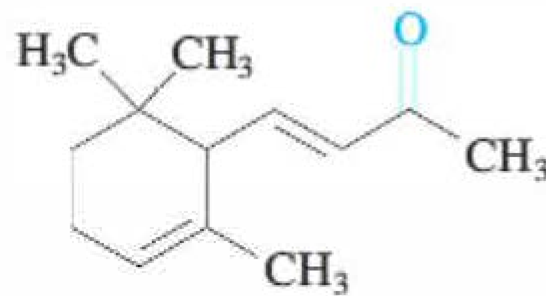
Cyclohexanon



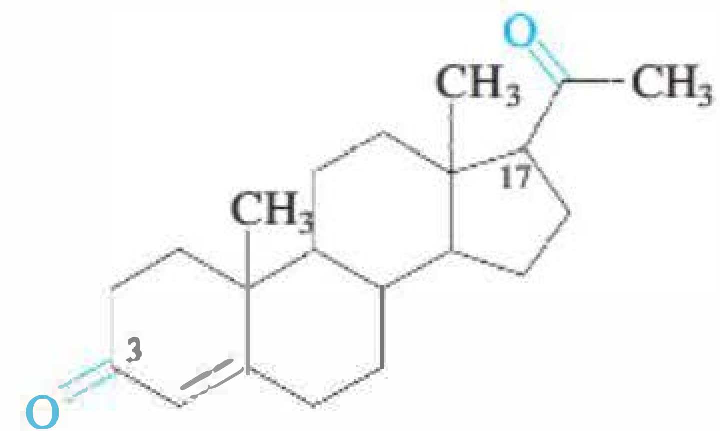
Acetophenon
(Methylphenylketon)



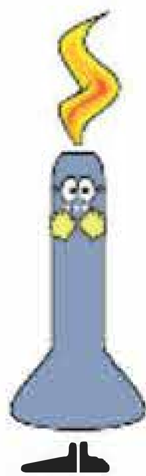
(+)-Campfer
(aus etherischen Pflanzenölen)



α-Ionon
(Veilchenduftstoff)



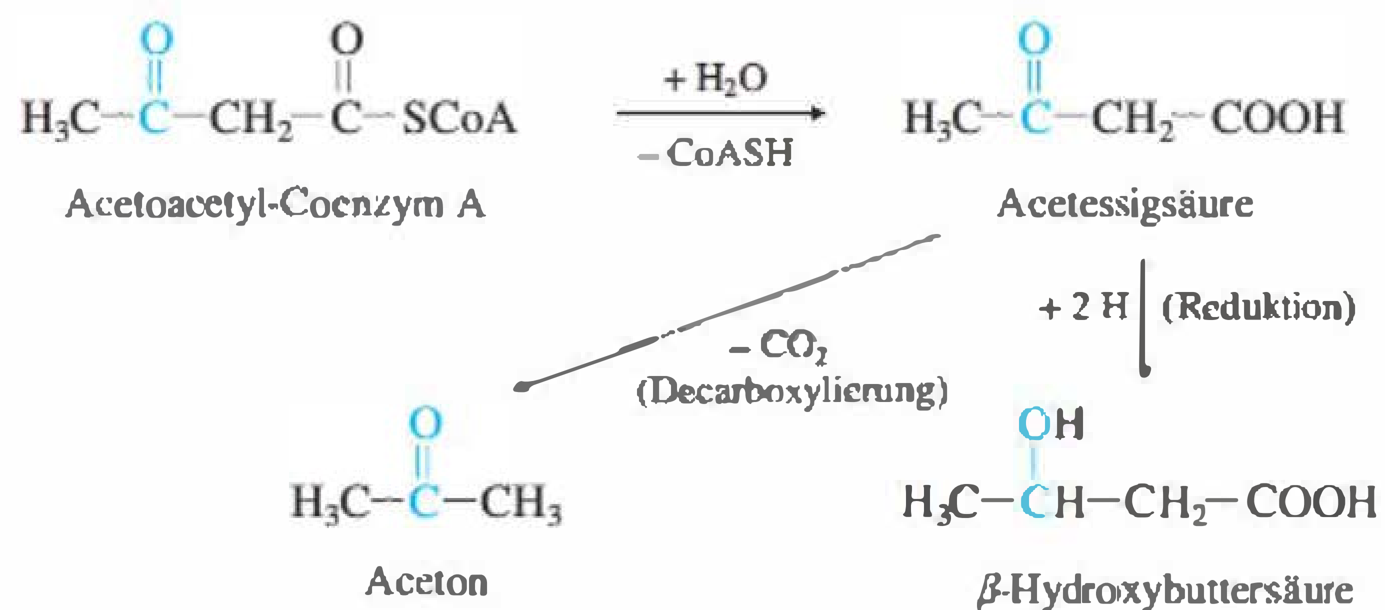
Progesteron
(weibl. Sexualhormon)





Aceton in der Atemluft

Aceton (= Propanon) in der ausgeatmeten Atemluft riecht sehr charakteristisch (süßlich) und ist ein Indiz für die Zuckerkrankheit (Diabetes mellitus). Es entsteht bei Zuckerkranken durch den verstärkten Abbau von Fettsäuren, dabei reichert sich *AcetoacetylCoenzym* A an, das zu *Acetessigsäure* hydrolysiert wird, die ihrerseits durch Abspaltung von Kohlendioxid (Decarboxylierung) *Aceton* freisetzt. Aceton wird z. T. ausgeatmet oder zusammen mit Acetessigsäure und der daraus gebildeten *β-Hydroxybuttersäure* im Harn ausgeschieden *(Acetonurie, Ketonurie)*.

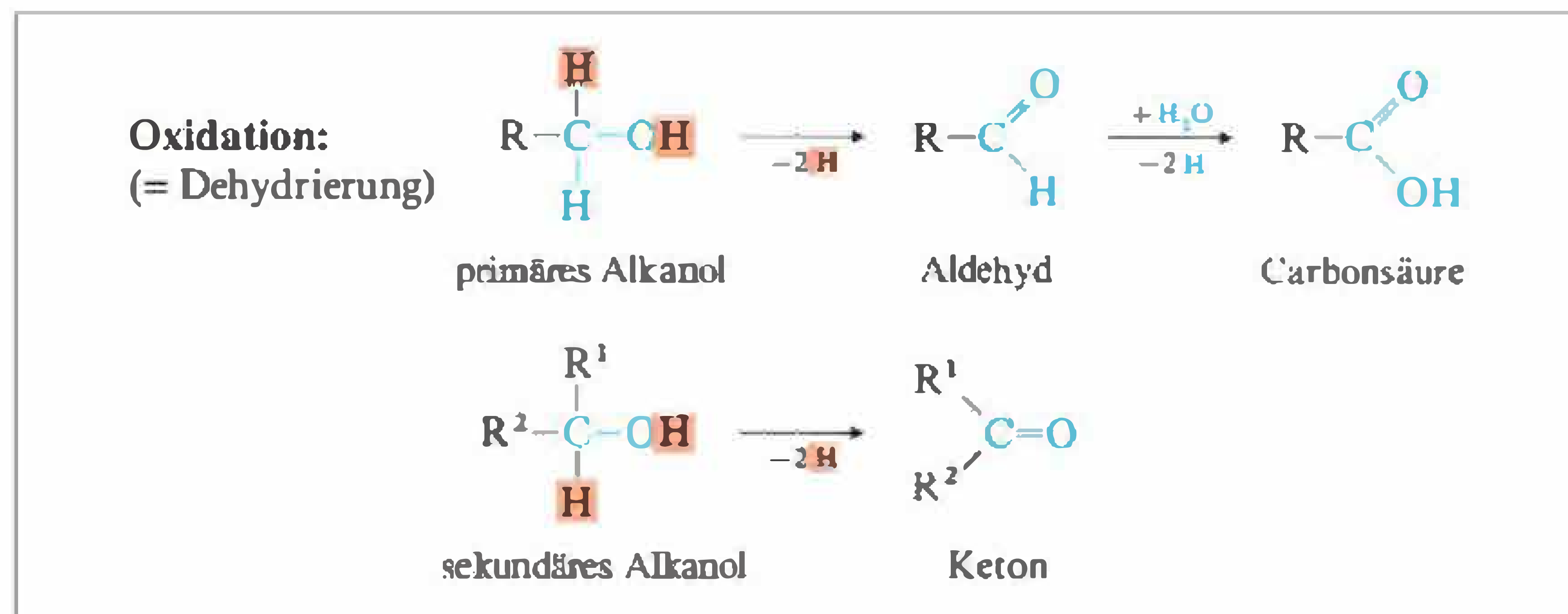


Progesteron im weiblichen Zyklus
Die erste Hälfte des weiblichen Zyklus wird von den *Östrogenen* bestimmt. Beim Eisprung verlässt die Eizelle das Eibläschen. Teile des geplatzten Eifollikels wandeln sich zum sog. Gelbkörper um, der für die Bildung des Hormons Progesteron verantwortlich ist. Progesteron bereitet u. a. die Einnistung der befruchteten Eizelle vor, indem es die Gebärmutterschleimhaut auflockert. Darüber hinaus hat es im Körper noch viele andere Aufgaben, beispielsweise wirkt es antidepressiv und schützt vor Brust- und Gebärmutterkrebs.

Findet kein Eisprung mehr statt, so unterbleibt auch die Progesteronproduktion des Gelbkörpers. Fazit ist ein hormonelles Ungleichgewicht mit einem Östrogenüberschuss. Dieser führt u. a. zu Depressivität, Angst, Kopfschmerzen und Schlaflosigkeit. Therapeutisch kommt eine Hormonsubstitution in Frage. Dabei sollte bevorzugt körperidentisches Progesteron eingesetzt werden, da bei abgewandelten Präparaten in einer amerikanischen Studie 2002 u. a. ein erhöhtes Krebs- und Schlaganfallrisiko festgestellt wurde.

14.3 Herstellung und Eigenschaften

Herstellung. Aldehyde (lat. *alcoholus dehydrogenatus*) und Ketone entstehen bei der milden Oxidation von Alkanolen: Primäre Alkanole bilden *Aldehyde*, sekundäre Alkanole bilden *Ketone* (☞ Kap. 13.1.2). Der Vorgang ist eine Wasserstoffabspaltung (Dehydrierung), die sich formal als Abgabe von zwei Protonen und zwei Elektronen aus dem Alkanol erweist. Die *Dehydrierung* ist somit eine *Oxidation* (☞ Kap. 9.2). Umgekehrt lassen sich Aldehyde in die entsprechenden primären, Ketone in die sekundären Alkanole reduzieren (☞ Kap. 14.7).



Nachweisreaktionen. Während sich Ketone nicht weiter oxidieren lassen, reagieren Aldehyde in Gegenwart von Oxidationsmitteln leicht zu Carbonsäuren (☞ Kap. 16.1.1). Selektive Oxidationsmittel sind z.B. $[Ag(NH_3)_2]^{\oplus}$ (Tollens-Reagenz) oder $[Cu(tartrat)_2]^{2\ominus}$ (Fehling-Lösung). Aldehyde wirken auf diese Reagenzien *reduzierend* und können über diese Reaktionen nachgewiesen werden. Im ersten Fall entsteht ein Silberspiegel (Ag), im zweiten rotes Kupfer(I)-oxid (Cu_2O). Ketone reagieren nicht mit diesen Reagenzien. Eine Ausnahme ist die Hexose *Fructose*, weil sich bei ihr die Ketogruppe in alkalischer Lösung in einen Aldehyd umlagert (☞ Kap. 20.2.5).

Tollens-Reagenz
Fehling-Lösung

Siedepunkte. Die Carbonylgruppe ist polar, weshalb Aldehyde und Ketone höher sieden als Kohlenwasserstoffe vergleichbarer Molmasse. Da sich zwischen den Molekülen jedoch keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, sieden Aldehyde und Ketone niedriger als vergleichbare Alkohole (Tab. 14/1).

Tab. 14/1 Vergleich der Siedepunkte.

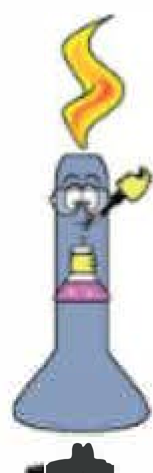
Verbindung	Siedepunkt (°C)	Molmasse (g/mol)
Propan	−44	44
n-Butan	0	58
Propanal (Propionaldehyd)	49	58
2-Propanon (Aceton)	56	58
2-Propanol (Isopropanol)	82	60
n-Propanol	97	60

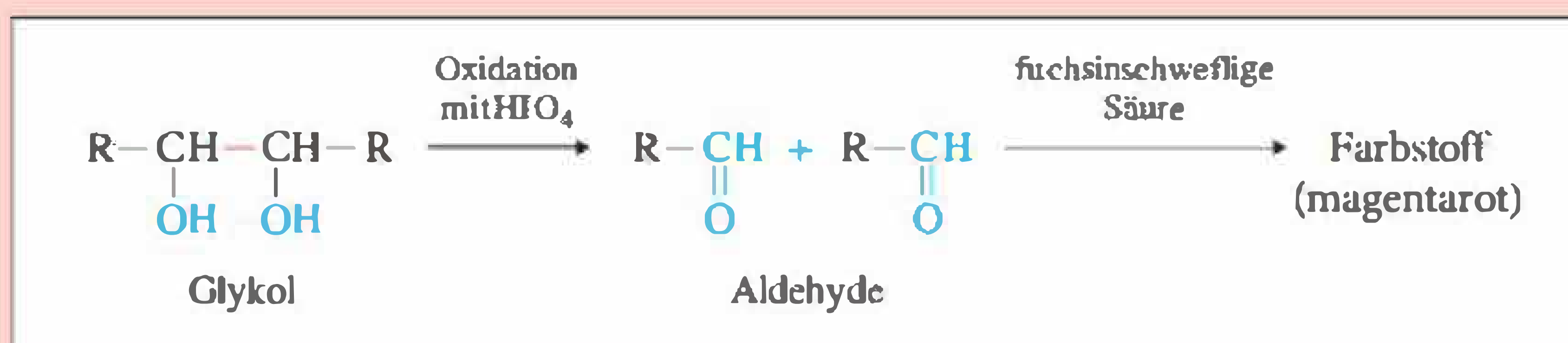
Löslichkeit. Das negativ polarisierte Carbonyl-O-Atom bildet mit Wasser Wasserstoffbrückenbindungen aus, dementsprechend lösen sich niedere Aldehyde gut in Wasser, auch Aceton ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Mit zunehmender Größe der Kohlenwasserstoffreste überwiegen jedoch die hydrophoben Eigenschaften, die die Wasserlöslichkeit einschränken.

PAS-Reaktion: Was verbirgt sich dahinter?

In der *Histologie* werden häufig Farbreaktionen eingesetzt, um im Gewebe bestimmte Strukturen oder Einlagerungen sichtbar zu machen. Ein Beispiel dafür ist die *PAS-Reaktion*, durch die sich Kohlenhydrate (z. B. Glykogen) oder kohlenhydrathaltige Verbindungen (z.B. Glykoproteine) anfärben lassen.

PAS ist die Abkürzung für die „Periodic Acid Schiff"-Reaktion. Dahinter verbirgt sich Folgendes: Eine *Glykolstruktur*, wie sie für Kohlenhydrate typisch ist (☞ Kap. 13.1.3 und 20.2), wird durch *Periodsäure* (HIO_4) unter Spaltung der C–C-Bindung zu Aldehydgruppen oxidiert. Letztere reagieren mit *Schiffs Reagenz* zu einem magentaroten Farbstoff, der im Gewebe fixiert wird. Das Reagenz enthält farblose fuchsinschweflige Säure, die mit den Aldehydgruppen den Farbstoff bildet. Die Farbe basiert auf dem *Fuchsin*, einem Triphenylmethan-Farbstoff.



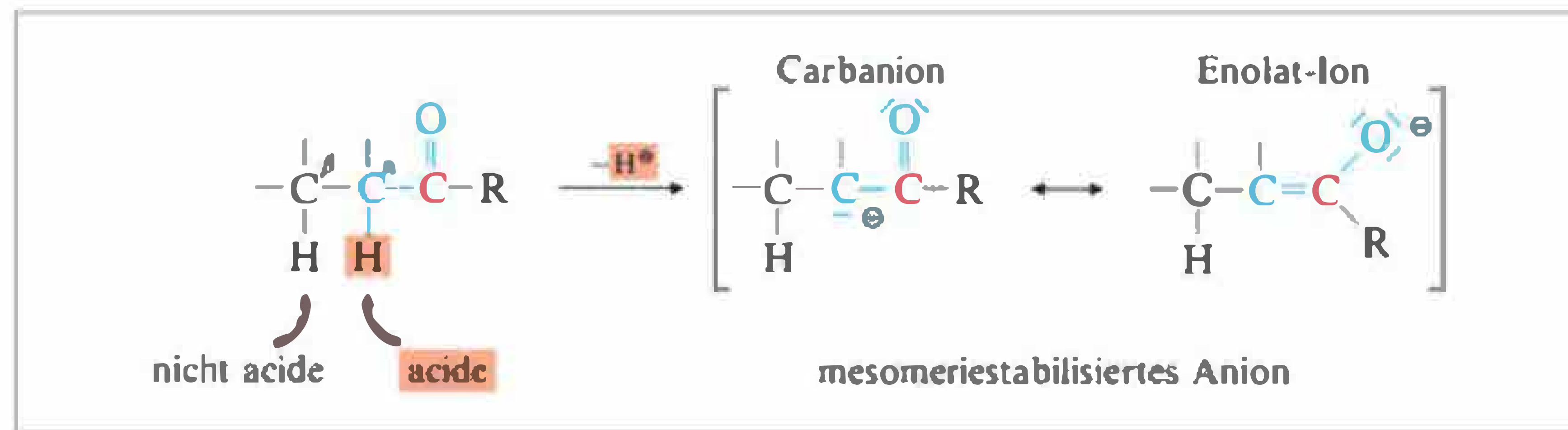


14.4 Keto-Enol-Tautomerie

Deprotonierung am α-C-Atom. Die starke Polarisierung der Carbonylgruppe strahlt auch auf das benachbarte C-Atom aus. Am sog. α-C-Atom gebundene H-Atome (α-ständige H-Atome) zeigen eine für C–H-Bindungen ungewöhnlich deutliche *Acidität* (pK_s = 19–21 für Aldehyde und Ketone) und können durch starke Basen (z.B. Natriummethylat) abgelöst werden. Ursache ist die *Mesomeriestabilisierung* des gebildeten Anions, d.h., das Elektronenpaar, das durch die Abspaltung des Protons frei wird, und die verbleibende negative Ladung verteilen sich zwischen dem α-C-Atom (Carbanion) und dem Carbonyl-O-Atom (Enolat-Ion). Die tatsächliche Elektronen- und Ladungsverteilung liegt zwischen diesen Grenzformeln, tendiert aber wegen der Elektronegativität des Sauerstoffs deutlich zum Enolat.

CH-Acidität

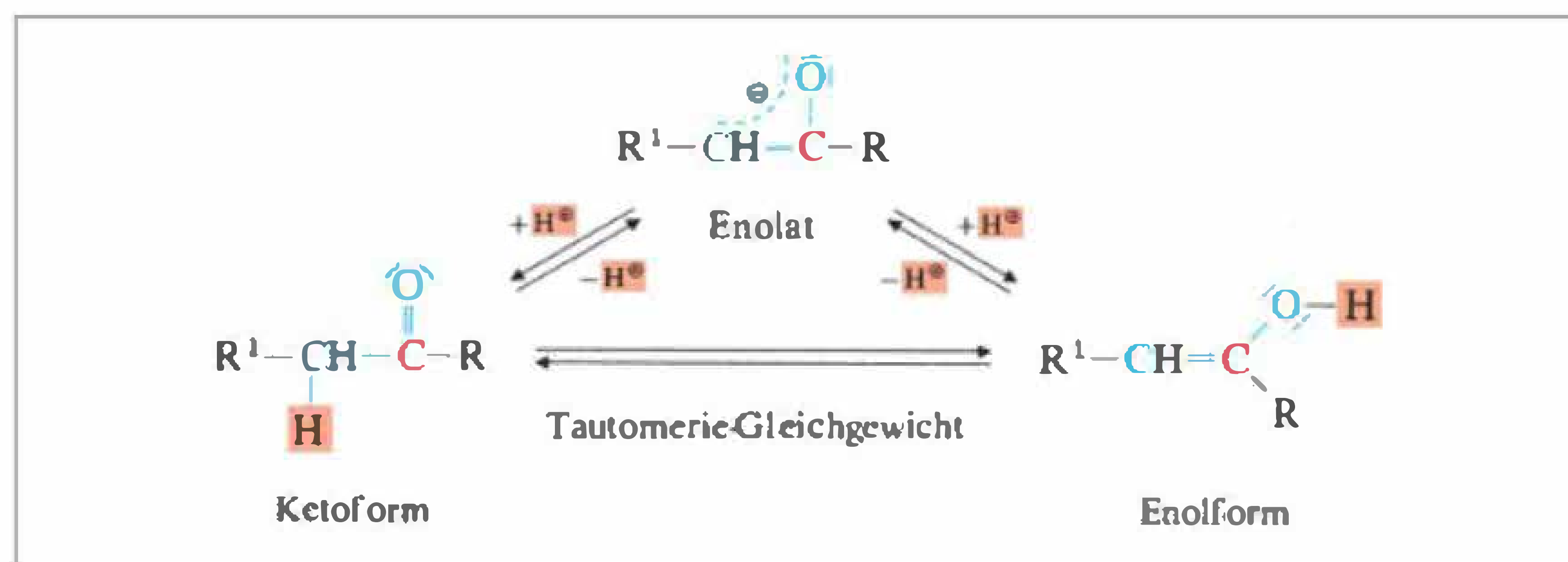
Carbanion/ Enolat-Ion



Wiederanlagerung eines Protons. Je nach Reaktionspartner kann dieses System als Carbanion oder als Enolat-Ion reagieren. Säuert man die alkalische Lösung z.B. an, dann hat das Anion zwei Möglichkeiten, ein Proton aufzunehmen. Anlagerung an das α-C-Atom führt zur ursprünglichen Ketoform, Protonierung am Enolat-O-Atom zur Enolform. Den Begriff „Ketoform" benutzt man in diesem Fall sowohl für Aldehyde als auch für Ketone.

Enol

Der Name *„Enol"* weist auf die C=C-Doppelbindung (*„-en"*) mit anhängender OH-Gruppe (*„-ol"*) hin.

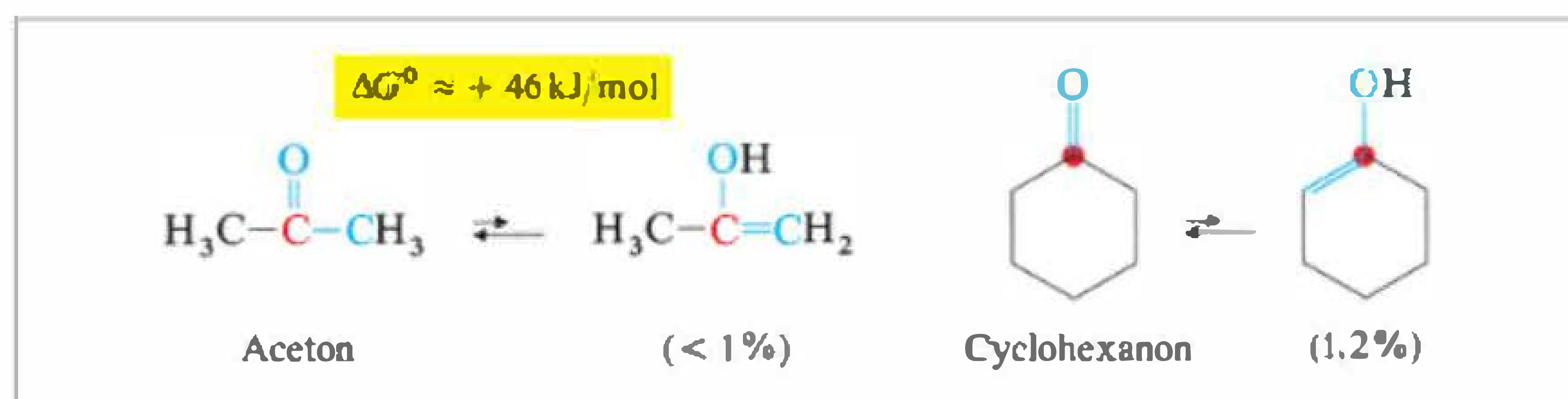


Tautomerie-Gleichgewicht. Liegen Aldehyde oder Ketone mit einem α-H-Atom als Flüssigkeiten oder gelöst vor, so existieren Keto- und Enolform jeweils nebeneinander, es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Bei der Keto- und Enolform einer Verbindung handelt es sich um Konstitutionsisomere, die in diesem speziellen Fall Tautomere genannt werden. In der Folge spricht man von einem *Tautomerie-Gleichgewicht*. Dieses stellt sich normalerweise langsam ein, Säuren oder Basen können den Prozess katalysieren (beschleunigen). In der Bilanz wandert ein Proton von einem α-C-Atom zum O-Atom der Carbonylgruppe (bzw. in umgekehrter Richtung, wenn man vom Enol ausgeht), dabei ändert sich die Lage der Doppelbindung. Der Energiegehalt der einzelnen Tautomere bestimmt ihren Anteil am Gleichgewicht. Normalerweise überwiegt die Ketoform, es gibt jedoch auch Ausnahmen.

Tautomere

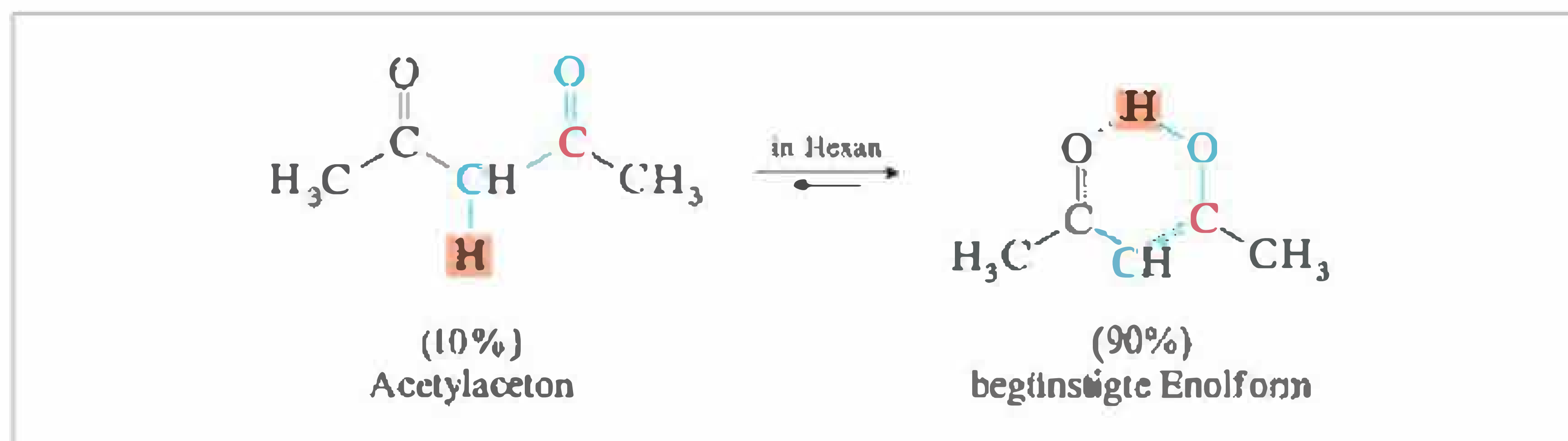
Keto-Enol-Tautomerie

! Als **Keto-Enol-Tautomerie** bezeichnet man das chemische Gleichgewicht zwischen zwei konstitutionsisomeren Formen eines Aldehyds oder Ketons. Keto- und Enolform unterscheiden sich in der Position eines H-Atoms und einer Doppelbindung.



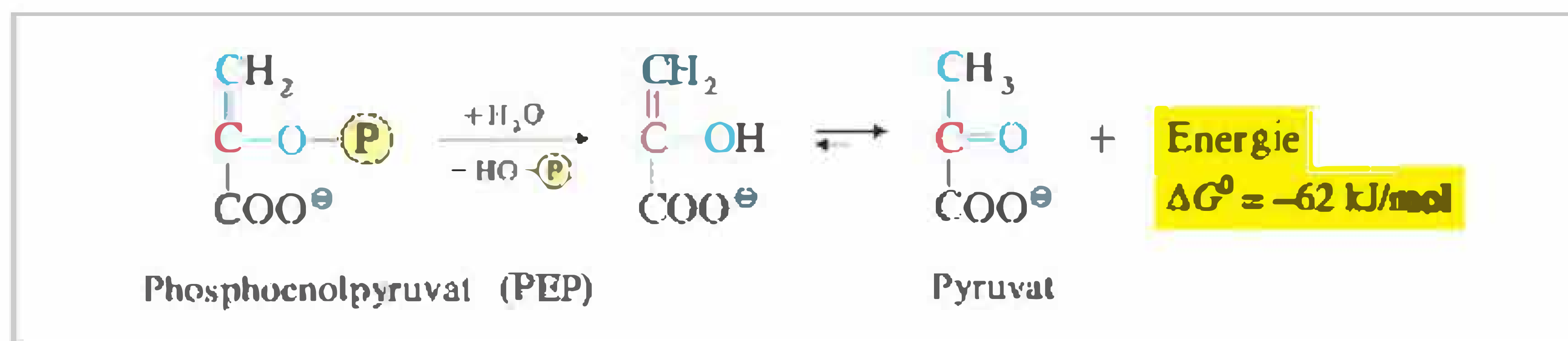
Beispiel Acetylaceton. Die Enolform kann durch geeignete Substituenten stabilisiert werden, wodurch sich ihr Anteil im Gleichgewicht erhöht. Dies ist bei 1,3-Dicarbonylverbindungen der Fall. Hier befindet sich eine zweite Carbonylgruppe am übernächsten

C-Atom (in β-Position) von der ersten aus gesehen, d.h., das α-C-Atom wird auf beiden Seiten von einer CO-Gruppe flankiert. Ein Beispiel ist das β-Diketon Acetylaceton (Pentan-2,4-dion). Seine Enolform wird durch eine *intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung* stabilisiert. Außerdem ist die C=C-Doppelbindung des Enols zur zweiten Carbonylgruppe konjugiert, d.h., an der Mesomerie dieses Systems sind sechs Atome beteiligt, was die Enolform energetisch gegenüber der Ketoform begünstigt.



Phosphoenolpyruvat

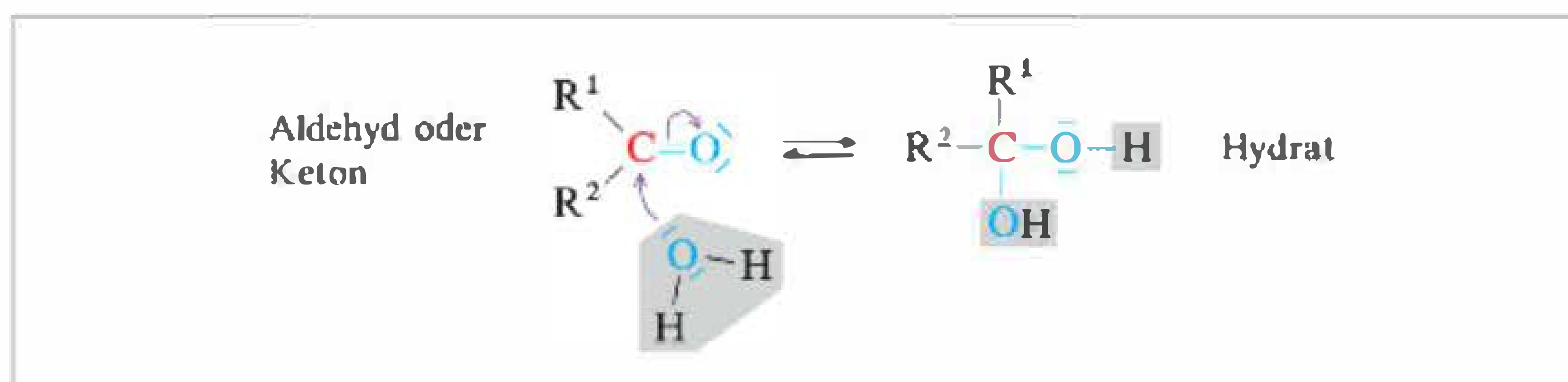
Energie aus der Enolform. Gelingt es, die weniger begünstigte, d.h. energiereichere Enolform einer Verbindung zu stabilisieren, so liegt eine *„energiereiche Verbindung"* vor. Dies bedeutet, dass beim Übergang von der Enolform in die Ketoform Energie gewonnen werden kann. Dies ist ein „Trick" der Natur, um Energie zu speichern und bei Bedarf zu nutzen. Ein Beispiel dafür ist Phosphoenolpyruvat (PEP). Nach der Hydrolyse des Phosphatrestes (Ⓟ) wird die Enolform des Pyruvats, das Enolpyruvat, frei und wandelt sich rasch in die stabilere Ketoform, das Pyruvat, um. Der ganze Prozess ist stark exergon, d.h., die Gibbs-Energie, die bei der Hydrolyse und bei der Umwandlung von Enolpyruvat in Pyruvat insgesamt frei wird, ist deutlich negativ und reicht z.B. aus, um ATP zu bilden. Ⓟ steht hier als Abkürzung für einen Phosphatrest (☞ Kap. 17.2), Ⓟ–OH entspricht der Phosphorsäure (H_3PO_4).



14.5 Nucleophile Addition von Wasser und Alkoholen

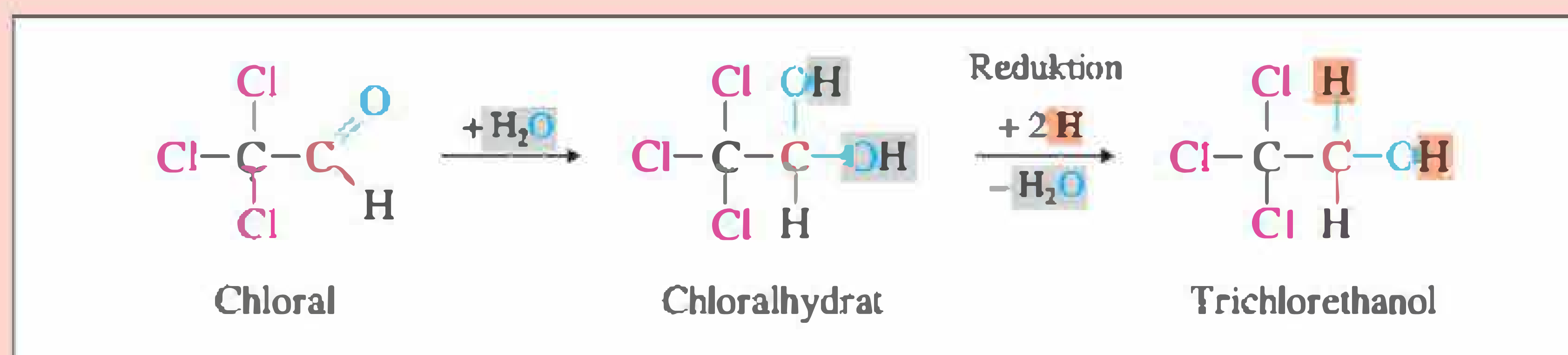
Hydrat

Addition von Wasser. Aldehyde und Ketone reagieren in einer reversiblen Gleichgewichtsreaktion mit Wasser unter Bildung von **Hydraten**. Die Reaktion folgt dem weiter oben formulierten Mechanismus: Wasser greift das Carbonyl-C-Atom *nucleophil* an und gibt ein Proton an das Carbonyl-O-Atom ab. Formal *addiert* sich Wasser an die C=O-Doppelbindung. In neutralem Milieu ist die Reaktion relativ langsam und kann z.B. durch Zugabe von Säure katalysiert werden. Der Grad der Hydratisierung schwankt bei einzelnen Verbindungen und ist beim Formaldehyd (99%) und Acetaldehyd (58%) höher als beim Aceton (< 1%).



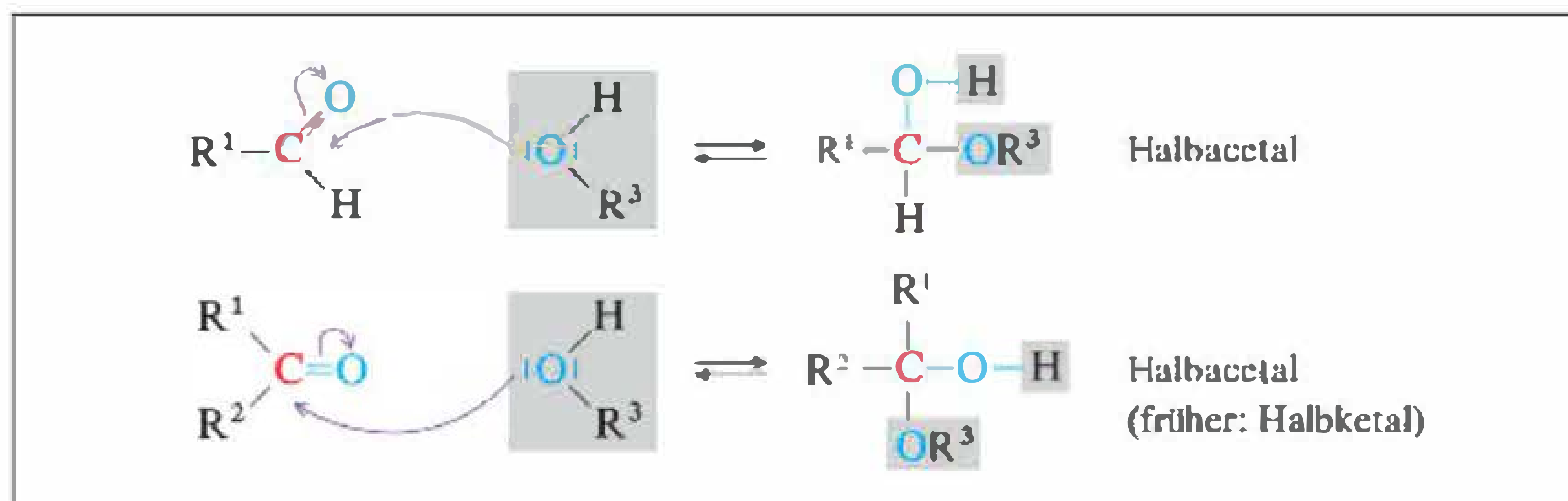
Chloralhydrat

Trichlorethanal (Chloral) liegt in wässriger Lösung wegen der elektronenziehenden Chloratome praktisch vollständig als Hydrat vor. *Chloralhydrat* ist eines der ältesten Schlafmittel. Es wird wegen seines bitteren Geschmacks und lokaler Reizwirkungen rektal verabreicht. Nach Resorption wird Chloralhydrat im Körper zum *Trichlorethanol* reduziert, das der eigentliche Wirkstoff ist. Die Dosierung ist vergleichsweise hoch (0,5 – 1,5 g), die therapeutische Breite jedoch sehr gering und es gibt Nebenwirkungen, weshalb Chloralhydrat trotz günstiger Wirkung (keine Beeinflussung der REM-Schlaf-Phase) an Bedeutung verloren hat.



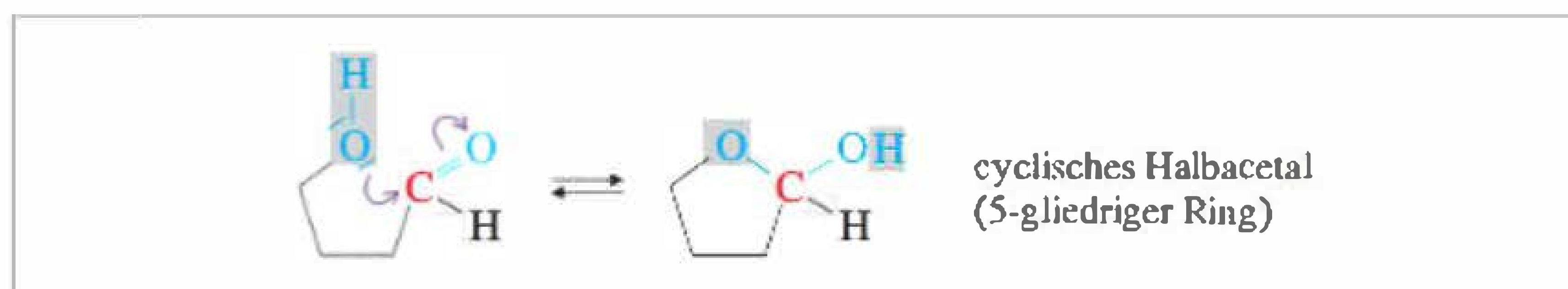
Halbacetal

Reaktion mit Alkoholen. Analog dem Wasser addieren sich auch Alkohole an die Carbonylgruppe. Dabei entstehen aus Aldehyden bzw. Ketonen Halbacetale. Die Substituenten R, R^1, R^2 oder R^3 in vorstehenden oder nachfolgenden Formeln stehen für beliebige Alkyl- oder Arylreste.



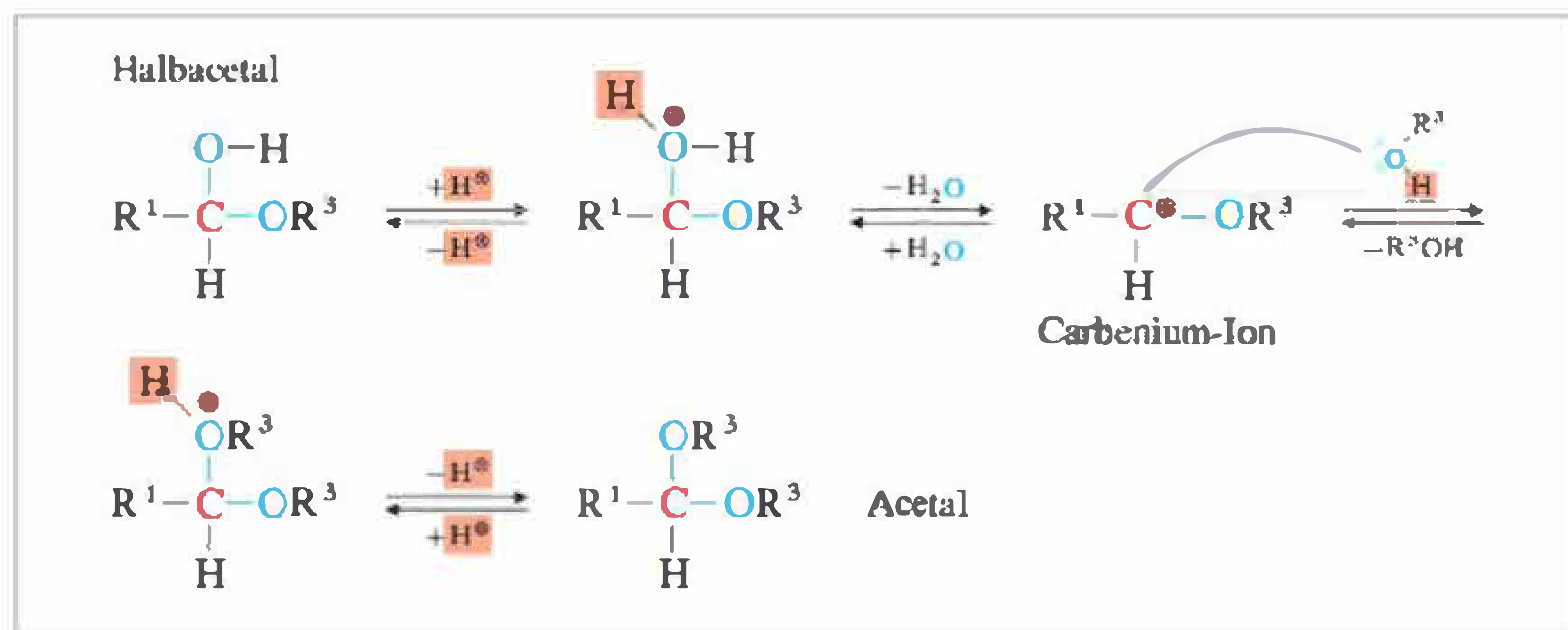
cyclisches Halbacetal

Eine Besonderheit dieser Reaktion ist, dass sich auch eine Alkoholgruppe *desselben* Moleküls an die CO-Gruppe addieren kann, sofern der Abstand der reagierenden Gruppen günstig ist. Dabei bilden sich cyclische Halbacetale, bevorzugt mit 5- oder 6-gliedrigen Ringen.

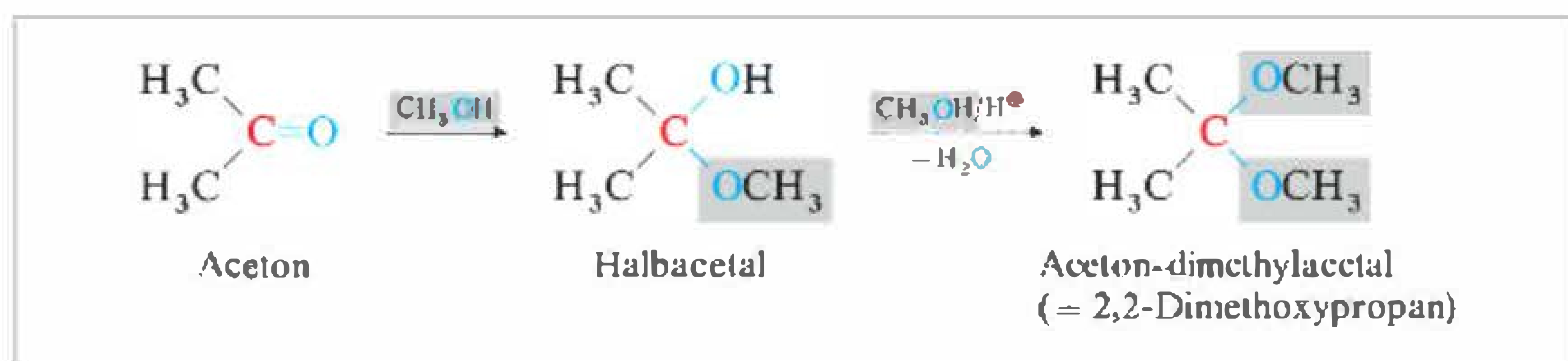


Acetal

Durch Zugabe starker Säuren (HCl, H_2SO_4) zur Mischung aus Aldehyd (Keton) und Alkohol wird einerseits die Halbacetalbildung katalysiert, im Anschluss daran jedoch auch eine Folgereaktion. Unter Wasserabspaltung entsteht aus dem Halbacetal ein *Carbenium-Ion*, das von einem weiteren Alkohol-Molekül nucleophil angegriffen wird und nach Verlust eines Protons zum Acetal wird.



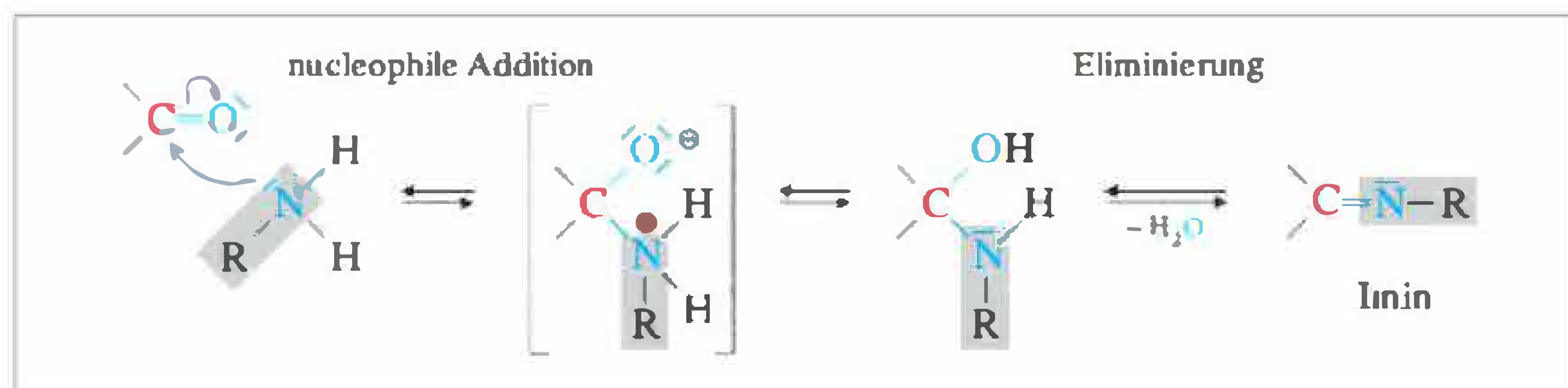
Diese Reaktion ist *reversibel*, d. h., Acetale werden in wässriger Lösung säurekatalysiert zum Aldehyd (Keton) und Alkohol hydrolysiert. Wir werden dieser Reaktion in der Zuckerchemie (☞ Kap. 20) wieder begegnen. Im basischen Milieu sind Acetale dagegen stabil. Das nachfolgende Beispiel zeigt die Bildung des Dimethylacetals des Acetons. Früher wurden die Acetale von Ketonen als Ketale bezeichnet.



14.6 Addition primärer Amine

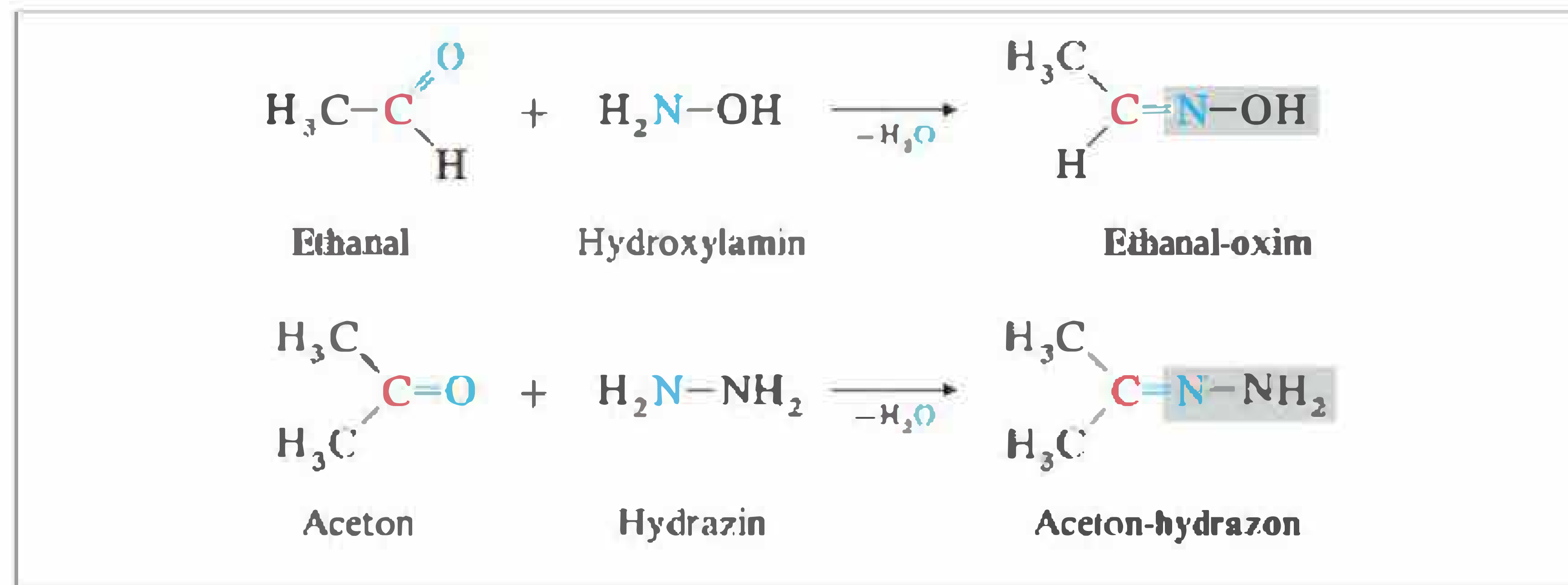
Imin

Aldehyde und Ketone reagieren mit primären Aminen oder Ammoniak unter Wasserabspaltung zum **Imin** (Schiff-Base). Im gewählten Beispiel greift ein primäres Amin mit dem freien Elektronenpaar des N-Atoms das Carbonyl-C-Atom nucleophil an. Das entstandene Zwitterion geht durch Verschiebung eines Protons vom N- zum O-Atom in das Additionsprodukt (= Halbaminal) über (nucleophile Addition). Dieses ist nicht stabil, sondern eliminiert leicht Wasser. Den ganzen Vorgang bezeichnet man als **Kondensation**, ein Begriff, der die Verbindung zweier Moleküle unter Wasserabspaltung kennzeichnet.



Oxim
Hydrazon

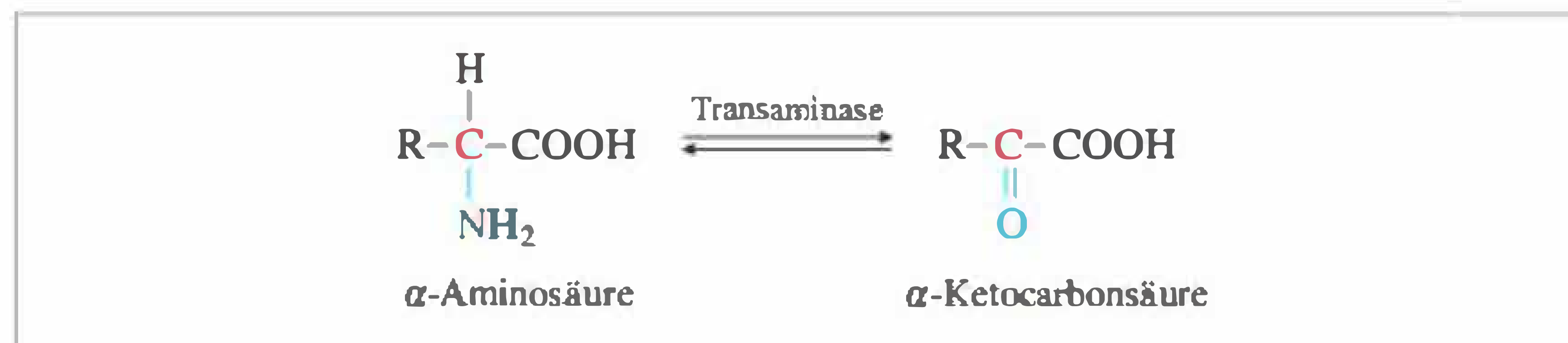
Je nach eingesetztem primärem Amin tragen die Kondensationsprodukte spezielle Namen, z.B. Oxim oder Hydrazon. Imine kristallisieren häufig gut und dienen z. B. zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen durch Bestimmung des Schmelzpunktes und Vergleich mit Literaturwerten. Sie hydrolysieren säurekatalysiert wieder zur Carbonylverbindung und einem primären Amin.



Transaminierung

Pyridoxalphosphat

Transaminierung. Im Stoffwechsel kommen Imine als Intermediate vergleichsweise häufig vor und entstehen z.B., wenn Aminogruppen von Aminosäuren mit Aldehydgruppen von Coenzymen reagieren. Der Stoffwechselprozess der Transaminierung beruht auf der Umwandlung einer *Aminosäure* in eine *α-Ketocarbonsäure* und umgekehrt. Diese Umwandlung wird durch Enzyme katalysiert, die sog *Aminotransferasen* bzw. *Transaminasen*, die Pyridoxalphosphat (PLP) als Coenzym benötigen. Transaminasen sind typische „Leberenzyme". Pyridoxalphosphat leitet sich vom wasserlöslichen Vitamin B_6 ab.



Wo bleibt bei diesem Prozess der Stickstoff und wie stellt man sich den Ablauf vor? Von der Aminosäure ausgehend, bildet die Aminogruppe mit dem am Enzym gebundenen *Pyridoxalphosphat* ein Imin (Abb. 14/1, A). Dieses kann sich in ein Konstitutionsisomer (B) umwandeln. A und B sind Tautomere und stehen miteinander im Gleichgewicht. Bei der Umwandlung von A nach B verlagert sich ein H-Atom (rot markiert) als Proton vom

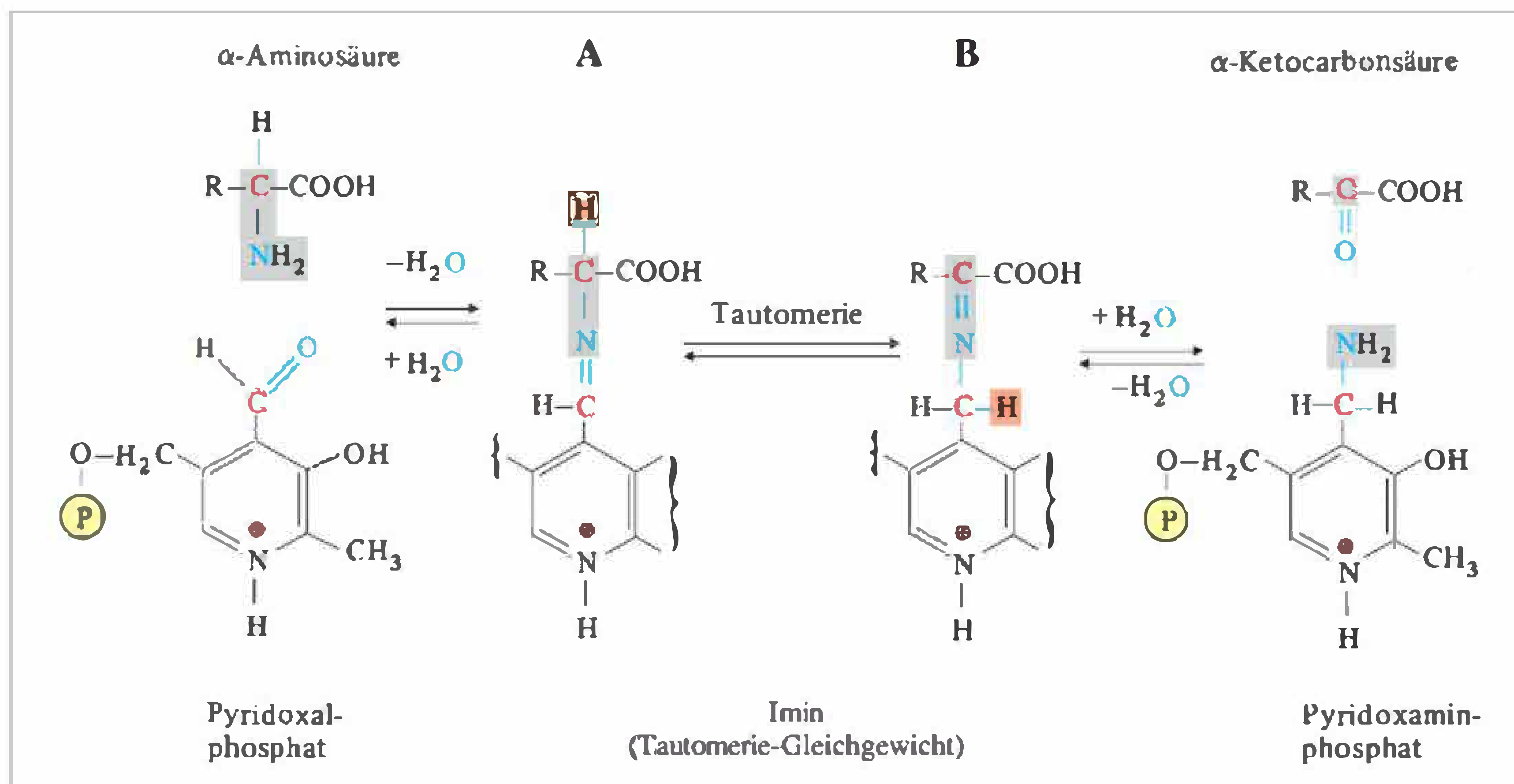


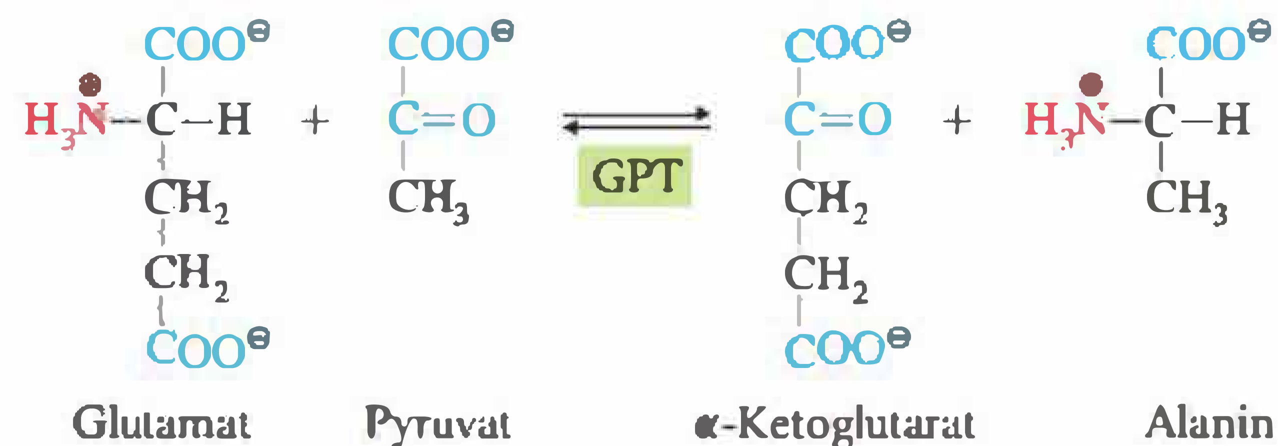
Abb. 14/1 Ablauf der Transaminierung.

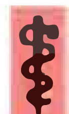
C-Atom des Aminosäureteils zum C-Atom des Pyridoxalteils. Diese C-Atome ändern ihre Hybridisierung von sp^3 nach sp^2 und umgekehrt. Je nachdem, welches der Tautomeren an der C=N-Doppelbindung hydrolysiert wird, erhält man die Ausgangsverbindung *(Aminosäure)* zurück oder eine *α-Ketocarbonsäure*. Im zweiten Fall befindet sich der Stickstoff dann im Pyridoxaminphosphat. Formal sind zwischen der Aminosäure und der Ketocarbonsäure die NH_2-Gruppe und der Carbonylsauerstoff vertauscht worden.



Transaminasen in der Diagnose

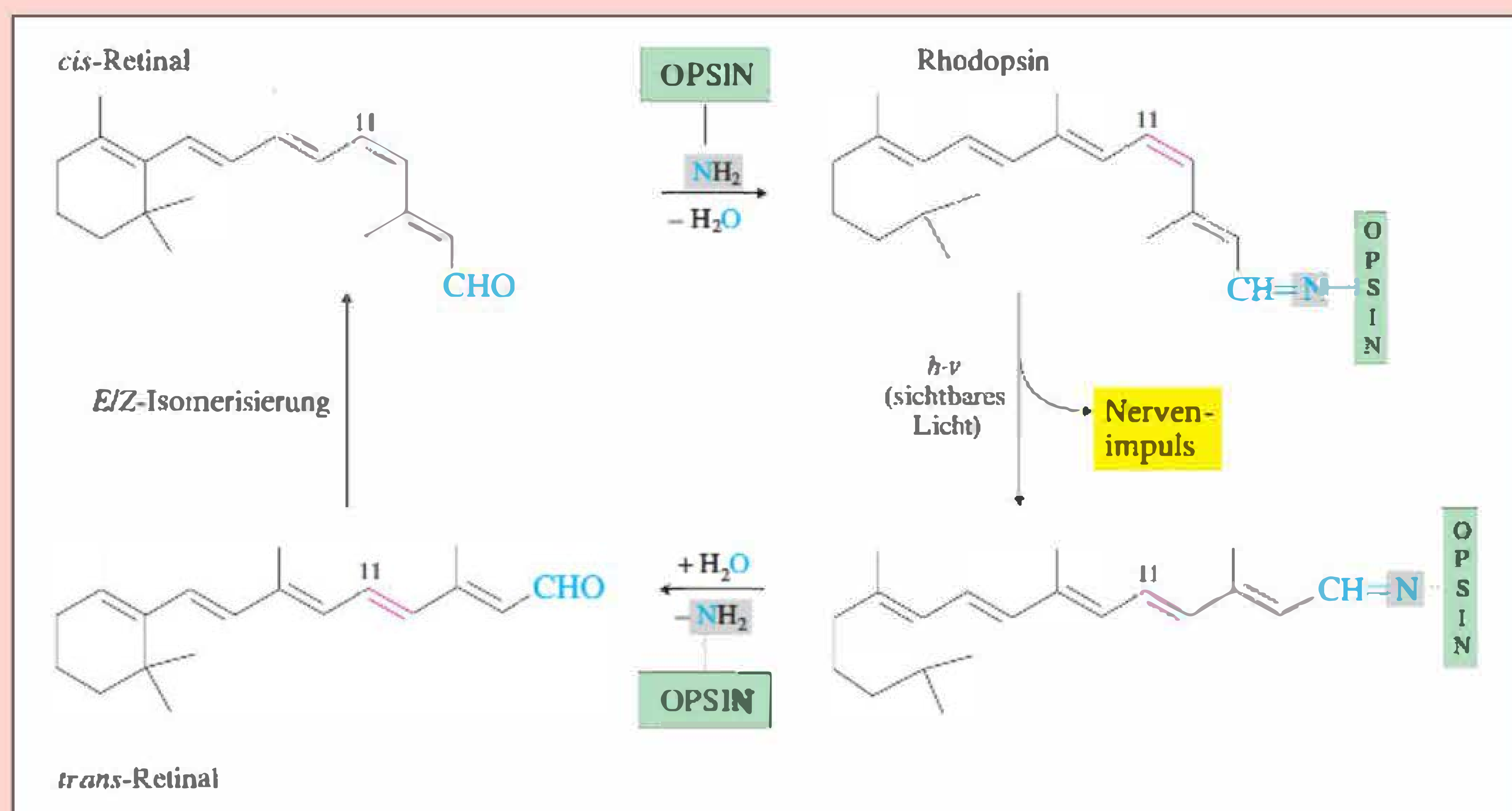
Die Aktivität von *Transaminasen* im Serum hat diagnostischen Wert, da sie über den Zustand von Leberzellen Auskunft gibt. Die Serumaktivität von *Glutamat-Pyruvat-Transaminase* (GPT) kann bei einer akuten *Hepatitis* bis zu hundertfach erhöht sein. Bei durch Alkohol bedingten Leberschäden ist die *Glutamat-Oxalacetat-Transaminase* (GOT, ☞ Kap. 22.2) stärker erhöht als GPT. Aus dem Aktivitätsverlauf der Transaminasen ergeben sich häufig auch Rückschlüsse auf den Beginn anderer akuter Erkrankungen (z.B. Muskelschäden, Hämolyse).





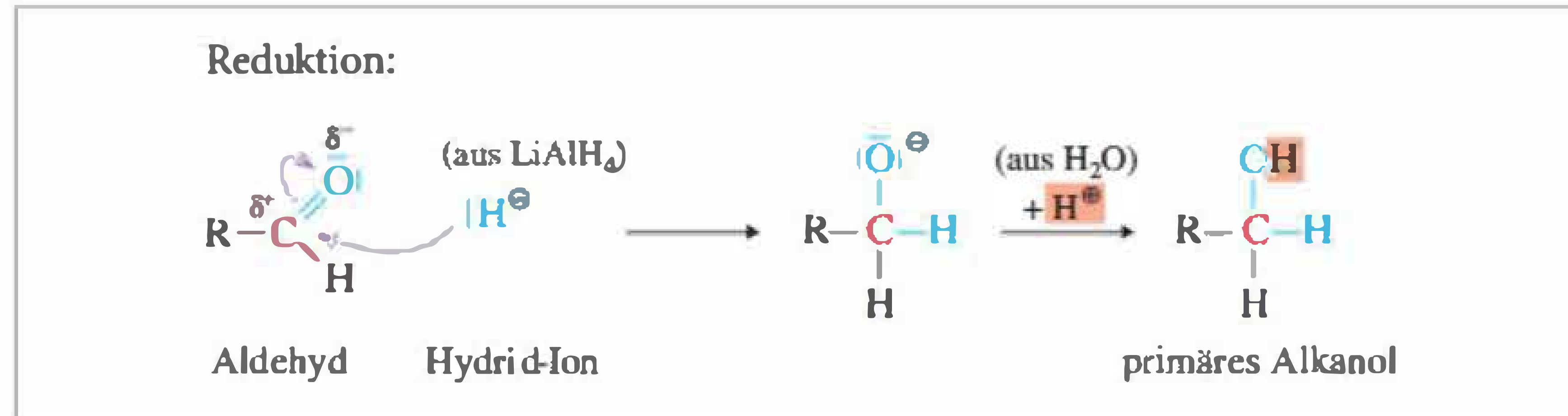
Chemie des Sehens

Die Tatsache, dass der Mensch auf der Netzhaut des Auges Lichteindrücke empfangen und verarbeiten kann, beruht auf der *cis/trans*-Isomerisierung eines ungesättigten Aldehyds, der als Imin in ein Protein eingebettet ist. *(11Z)*-Retinal (*cis*-Retinal), Aldehydform von Vitamin A, reagiert mit der freien Aminogruppe am Lysin-216 des Proteins Opsin zum Rhodopsin, einem Imin. Durch sichtbares Licht (h·ν) isomerisiert im Retinalteil des Rhodopsins die *11Z*-Doppelbindung zur *11E*-Doppelbindung, dadurch destabilisiert sich das Imin und *(11E)*-Retinal (*trans*-Retinal) wird durch Hydrolyse freigesetzt. *(11E)*-Retinal wird dann enzymatisch wieder in *(11Z)*-Retinal umgewandelt und der Kreislauf kann sich wiederholen. Durch die lichtinduzierte *cis/trans*-Isomerisierung im Rhodopsin, durch die sich die molekulare Geometrie im Lichtzentrum des Moleküls stark verändert, wird ein Nervenimpuls ausgelöst.



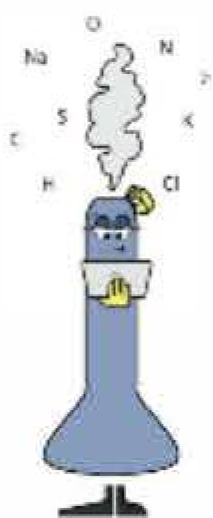
14.7 Reduktion der Carbonylgruppe

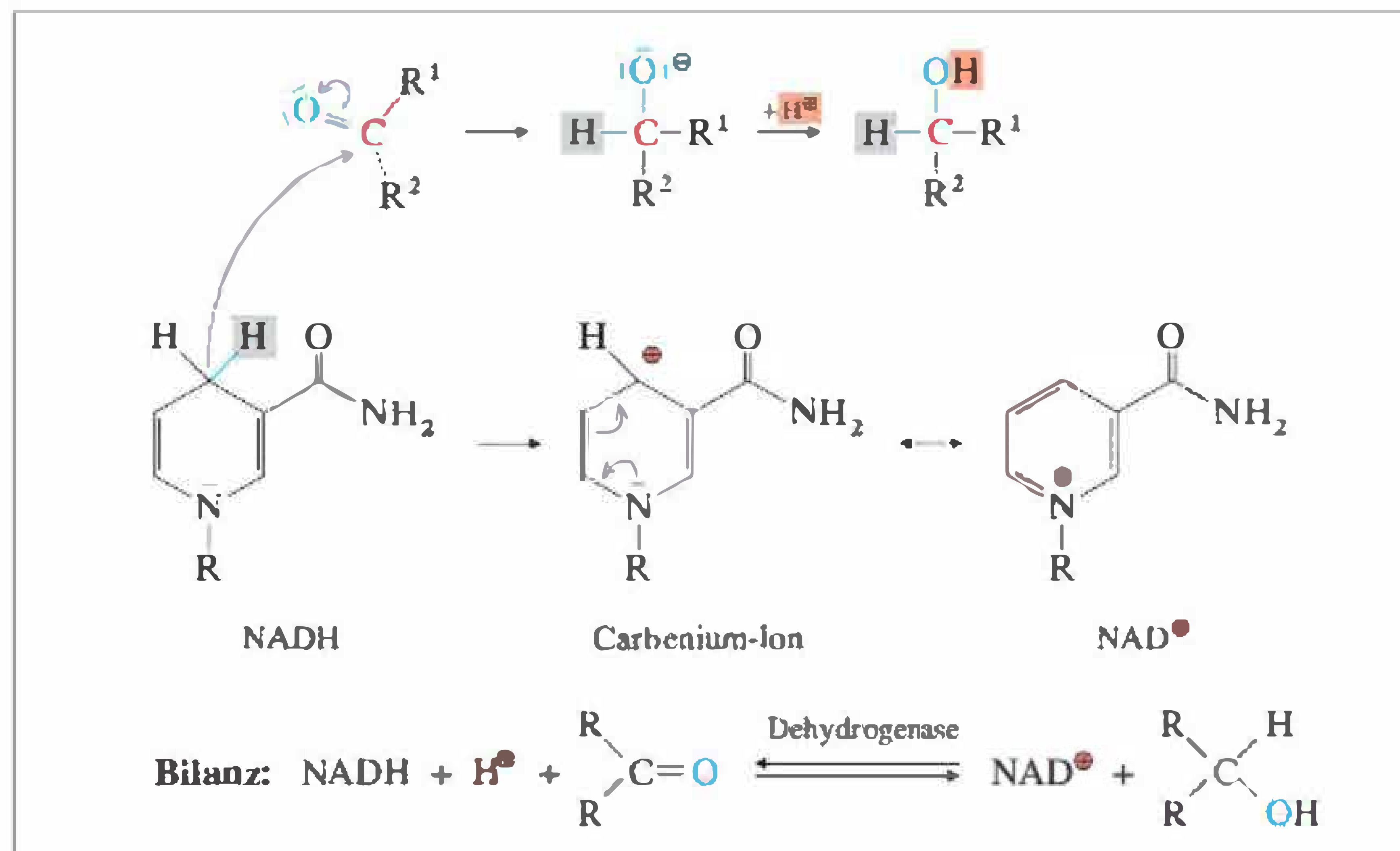
In Umkehr ihrer Bildung können Aldehyde und Ketone zu Alkoholen reduziert werden. Als Reduktionsmittel sind *Hydrid übertragende* Reagenzien am besten geeignet. Dies können Metallhydride sein, wie z.B. *Natriumborhydrid* ($NaBH_4$) oder *Lithiumaluminiumhydrid* ($LiAlH_4$). Die ionische Addition von $|H^{\ominus}$ und $H^{\oplus}$ entspricht der Addition eines Wasserstoff-Moleküls bzw. von zwei H-Atomen ($H_2 = H{-}H = 2\ H^{\oplus} + 2\ e^{\ominus} = 2\ H$), somit ist die Reduktion eine Hydrierung und es wird erkennbar, dass der Prozess formal unter Elektronenaufnahme abläuft (☞ Kap. 9.2). Entsprechend ändert sich die Oxidationsstufe des Kohlenstoff von +1 zu −1 (Aufgabe 15).



NADH
Hydrid-Ion

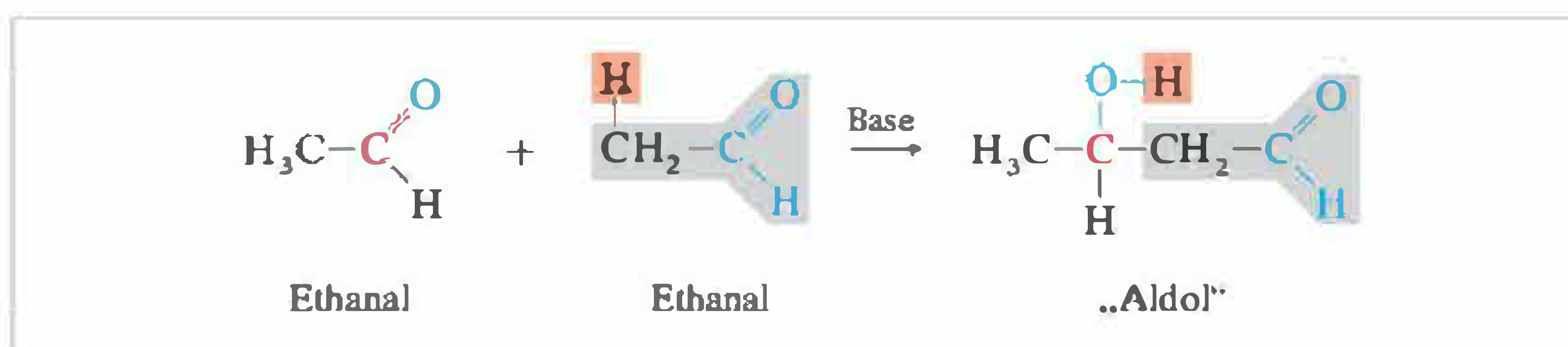
Reduktionen in lebenden Zellen erfolgen enzymatisch. Die sog. *Dehydrogenasen* enthalten häufig NADH (reduziertes Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid) als Coenzym, das im Verlauf der Reduktion ein Hydrid-Ion ($H^{\ominus}$) abspalten kann. Woher kommt das Hydrid-Ion? NADH enthält in dem Ring gegenüber dem N-Atom eine Methylengruppe ($-CH_2-$), aus der ein H-Atom mit seinem Elektronenpaar, also ein Hydrid-Ion, auf das Carbonyl-C-Atom des Reaktionspartners nucleophil übertragen werden kann (s. Pfeil). Im Heterocyclus verbleibt eine positive Ladung (Carbenium-Ion), die mesomeriestabilisiert ist, da sich das freie Elektronenpaar vom Stickstoff am Aufbau eines aromatischen Systems (Pyridinium-Ion) beteiligt. Die negative Ladung am Carbonyl-O des Reaktionspartners gleicht ein Proton aus, das vom umgebenden Wasser stammt.





14.8 Aldol-Kondensation (C–C-Verknüpfung)

In stark alkalischer Lösung dimerisiert (griech. *dimer* = zwei Teile) Ethanal (= Acetaldehyd) zum Aldol, einer Verbindung, die je eine *Aldehyd-* („*-ald*") und *Hydroxygruppe* („*-ol*") enthält. Formal ist ein Ethanal-Molekül an die CO-Gruppe eines zweiten Moleküls Ethanal *addiert* worden (nucleophile Addition), wobei das Enolat-Ion das Nucleophil ist. Man bezeichnet diesen Prozess als Aldol-Addition, an die sich eine Eliminierung von Wasser anschließen kann (Aldol-Kondensation). Wie kommt es zu dieser für Aldehyde und Ketone typischen Reaktion?



(1) Eines der aciden α-ständigen H-Atome des Ethanals wird an die Base (z.B. $OH^{\ominus}$) abgegeben (Enolat-Bildung). Der deprotonierte Anteil ist in diesem Säure/Base-Gleichgewicht gering.

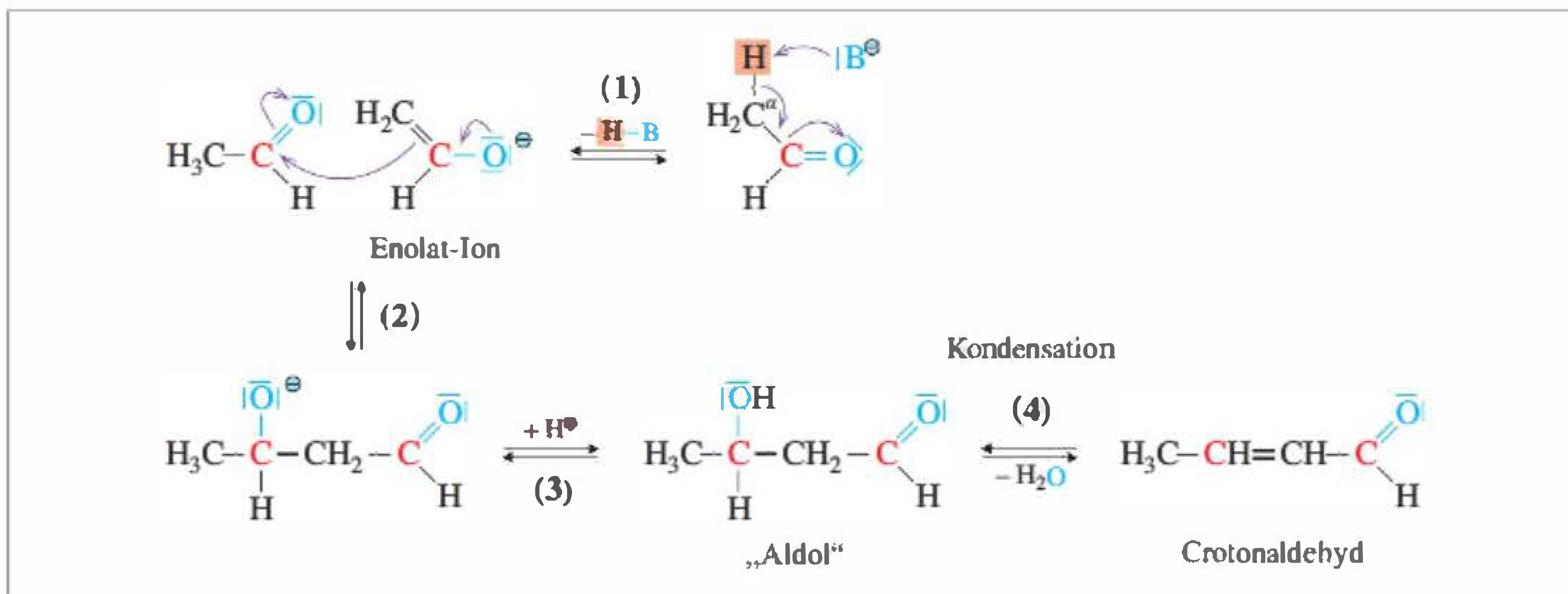
(2) Das mesomeriestabilisierte Enolat-Ion ist ein besonders reaktives *Nucleophil*. Es greift mit dem α-C-Atom die Carbonylgruppe eines unveränderten Ethanal-Moleküls an. Es entsteht eine neue C–C-Bindung.

Aldol-Addition

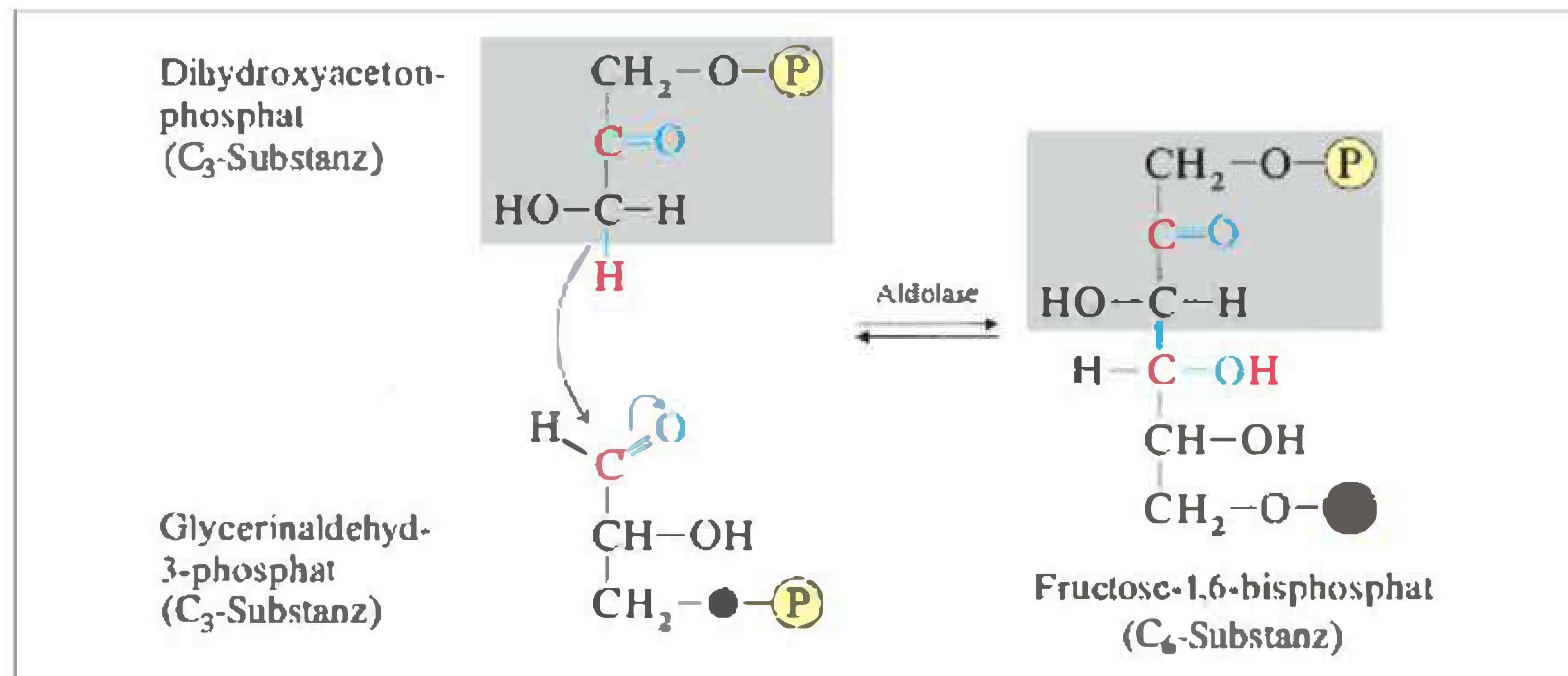
(3) Die negative Ladung wird durch Protonierung der Alkoxidgruppe ausgeglichen. Damit ist die Aldol-Addition abgeschlossen. Bis hierhin sind alle Schritte reversibel, die Base wirkt als Katalysator.

Aldol-Kondensation

(4) Das Aldol ist häufig instabil und eliminiert beim Erhitzen der Reaktionslösung Wasser (Aldol-Kondensation). Die entstehende C=C-Doppelbindung ist zur Aldehydgruppe konjugiert, wie man im Crotonaldehyd erkennen kann. Es ist eine α,β-ungesättigte Carbonylverbindung entstanden.



Bedeutsam an dieser Reaktion ist, dass mit ihrer Hilfe eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung geknüpft wird, die in der Aldol-Formel hervorgehoben wurde. So ist eine längere C-Atom-Kette entstanden, in unserem Beispiel: $C_2 + C_2 \longrightarrow C_4$. Dies ist für die chemische Synthese größerer Verbindungen bedeutsam. Auch die Natur bedient sich dieses Syntheseprinzips, z.B. ist der Aufbau von Fructose-1,6-bisphosphat aus Glycerinaldehyd- und Dihydroxyaceton-phosphat eine *Aldol-Addition*, die in Gegenwart des Enzyms *Aldolase* abläuft. Die neue C–C-Bindung ist blau markiert.



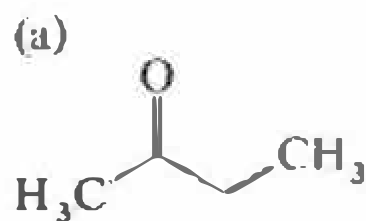
Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
Carbonylgruppe – Aldehyd – Keton – Nucleophil – Elektrophil – Keto-Enol-Tautomerie – Tautomere – Acetal – Halbacetal – Kondensationsreaktion – Imin – Hydrid-Ion – NADH – $NAD^{\oplus}$ – CH-Acidität – Transaminierung – Aldol-Addition – Aldol-Kondensation.

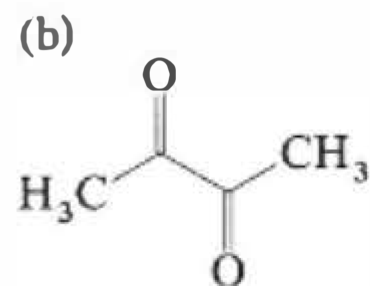
Aufgaben

1. Welche Struktur haben Pentanal, 2,3-Dimethylhexanal, 2-Phenylcyclohexanon, 3,3-Dimethyl-pentan-2-on und 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd?
2. Erklären Sie die katalytische Wirkung von Säuren bei Reaktionen an der Carbonylgruppe!
3. Geben Sie, soweit möglich, je eine Enolform für folgende Verbindungen an!

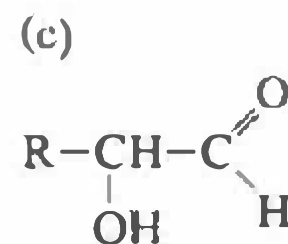
(a)



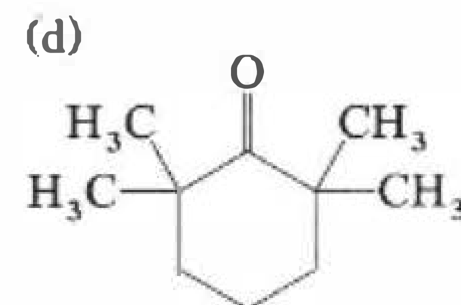
(b)



(c)

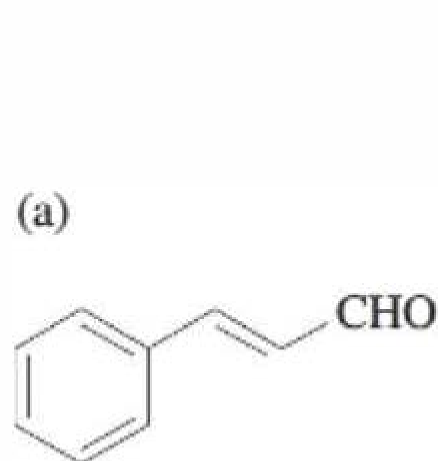


(d)



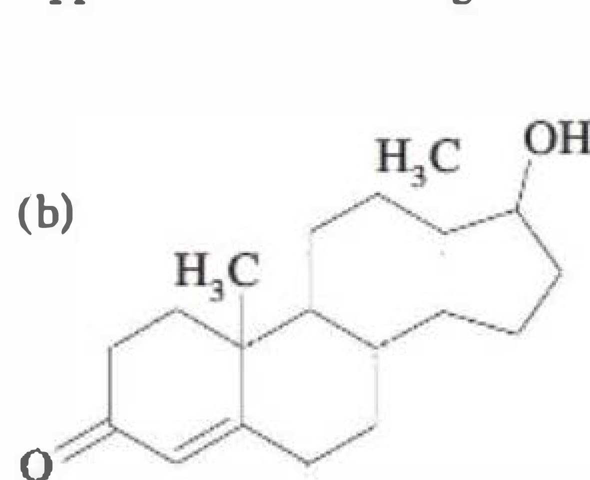
4. Welche funktionellen Gruppen finden Sie in folgenden Molekülen?

(a)



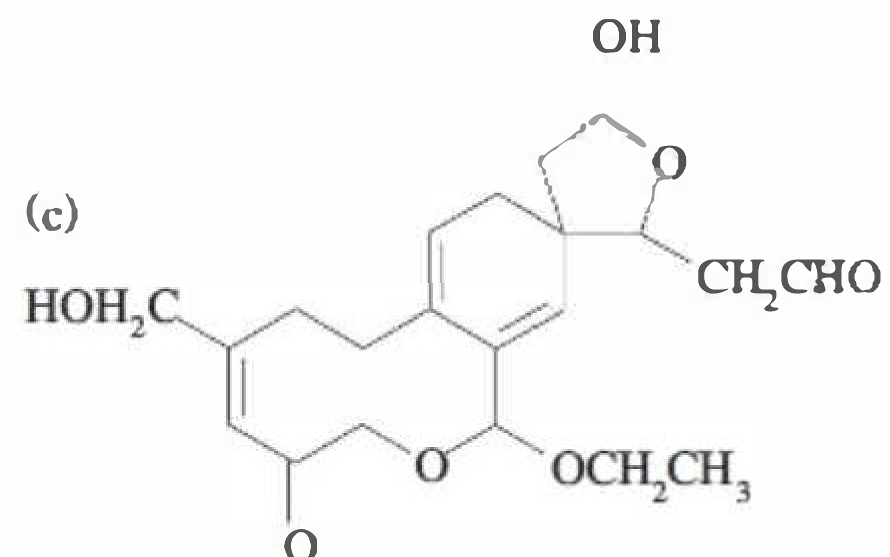
Zimtaldehyd

(b)



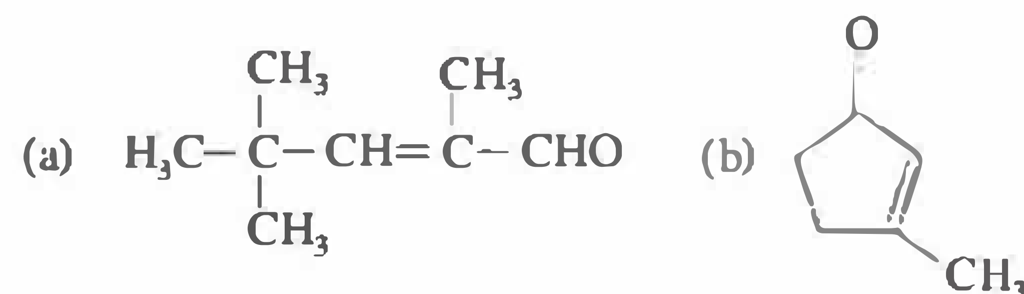
Testosteron

(c)

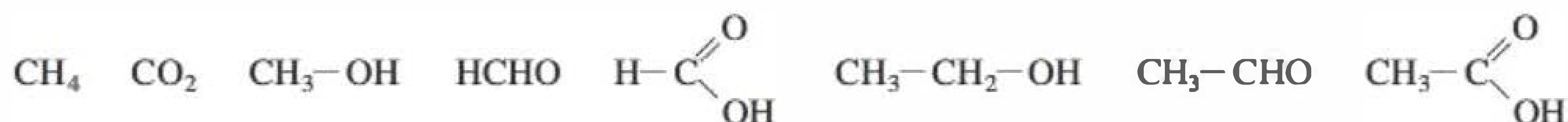


5. Vergleichen Sie die C=C- und C=O-Bindungen unter folgendem Blickwinkel:
   a) Hybridisierung der Atome, b) Bindungswinkel, c) Polarisierung, d) Angriff eines Protons und e) Unterscheidbarkeit bei chemischen Reaktionen!
6. Wie reagieren *2-Butanon* und *Methanol* unter Säurekatalyse miteinander?
7. Formulieren Sie *Cyclohexanonoxim*!
8. Welches Imin entsteht aus *Aceton* und *Anilin*?

9. Welches Produkt entsteht, wenn *Hydrazin* ($H_2N{-}NH_2$) mit *Benzaldehyd* unter Wasserabspaltung reagiert? Geben Sie die Strukturformel und den Verbindungsnamen an!
10. In welchem Zusammenhang haben Sie ein *Carbanion* kennengelernt und worin liegt seine Bedeutung?
11. Geben Sie alle möglichen Reaktionsprodukte für folgende *Aldol-Kondensationen* an:
a) Gemisch aus *Ethanal* und *Propanal*, b) Gemisch aus *Benzaldehyd* und *Aceton*.
12. Nennen Sie die Edukte, aus denen folgende Produkte durch Aldolkondensation entstanden sind!

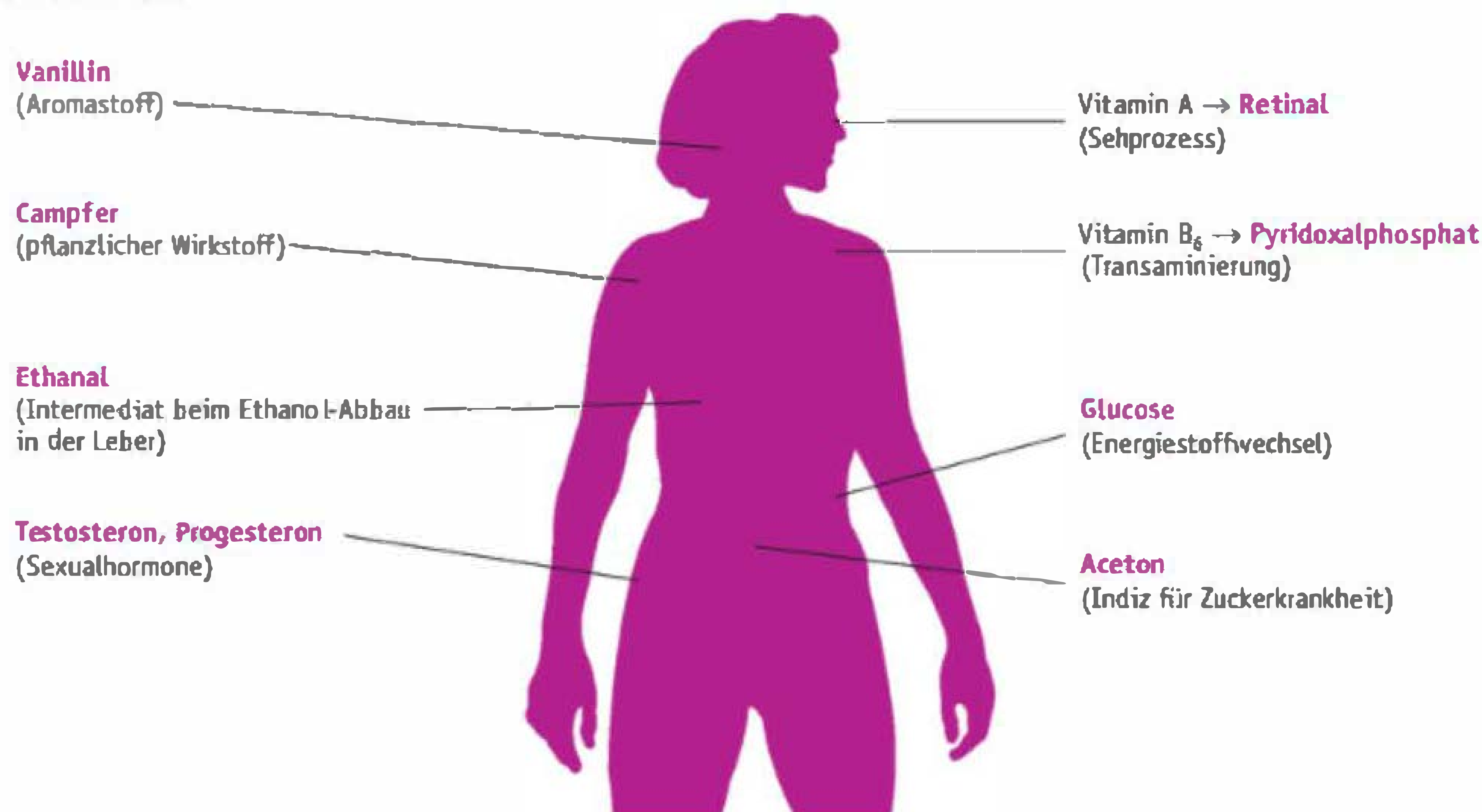


13. Welche Isomerisierung löst beim Sehprozess durch Belichtung einen Nervenimpuls aus?
14. Das Coenzym $NAD^{\oplus}$ als Bestandteil von *Dehydrogenasen* kann einen sekundären Alkohol zum Keton oxidieren. Beschreiben Sie den Ablauf!
15. Geben Sie die Oxidationsstufe (☞ Kap. 9.6.1) der Kohlenstoffatome in folgenden Verbindungen an! (H = +1, O = −2)



Bedeutung für den Menschen

Aldehyde und Ketone



KAPITEL

15 Chinone

Orientierung

Chinon klingt wie ein Zauberwort. Es steht für eine Klasse von Carbonylverbindungen, die sich in ihrem Redoxverhalten von den Aldehyden und Ketonen auffällig unterscheiden. Ubichinon (Coenzym Q_{10}) ist z. B. in der Atmungskette bei der zellulären Knallgasreaktion (☞ Kap. 9.13) ein notwendiges Bindeglied bei der Elektronenübertragung von Wasserstoff (NADH) auf Sauerstoff. Außerdem unterstützt es als Antioxidans die Hautfunktionen, weshalb man Coenzym Q_{10} z. B. in vielen kosmetischen Präparaten findet, als Vitalitätsfaktor und für gutes Aussehen. Vitamin K und Chinonfarbstoffe werden das Bild vervollständigen.
Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- An welchen Strukturmerkmalen erkennt man ein Chinon?
- Wie funktioniert das Redoxsystem Chinon/Hydrochinon?
- Wo kommen Chinone vor?
- Welche Aufgaben übernehmen Chinone im menschlichen Organismus?

15.1 Strukturen der Chinone

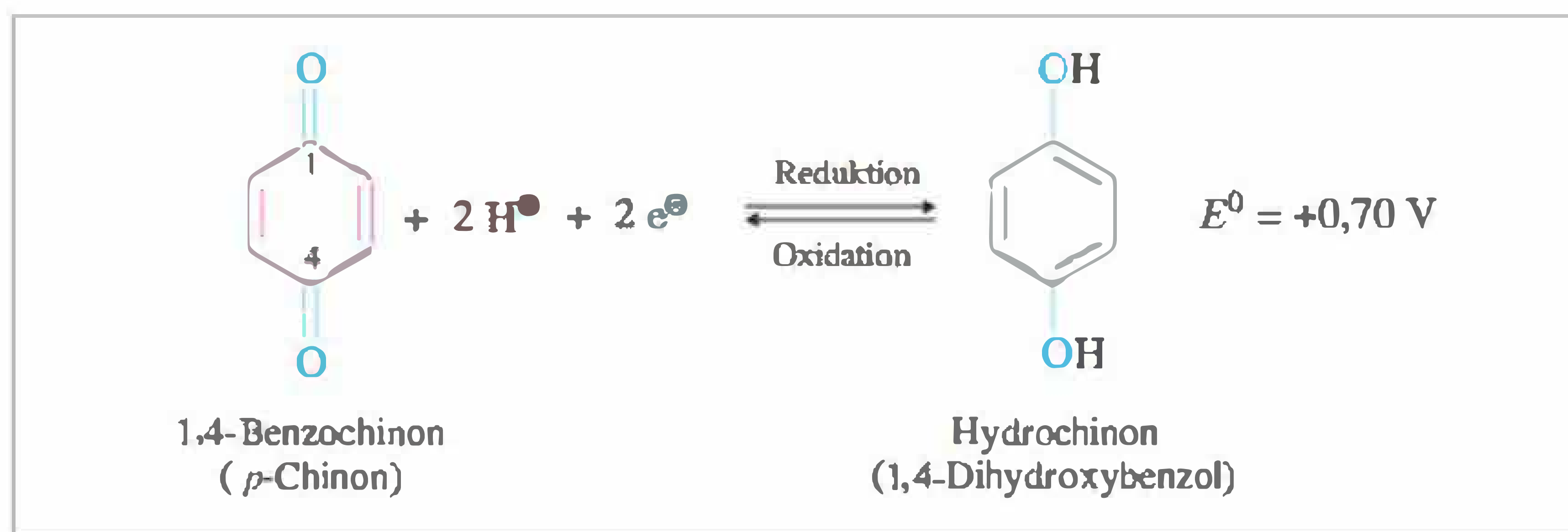
Benzochinon

Wir beginnen mit dem einfachsten Chinon, dem gelben 1,4-Benzochinon. Es wurde erstmals aus der Chinasäure, einem Bestandteil der Chinarinde, gewonnen. Daher stammt die Bezeichnung Chinon.

Hydrochinon

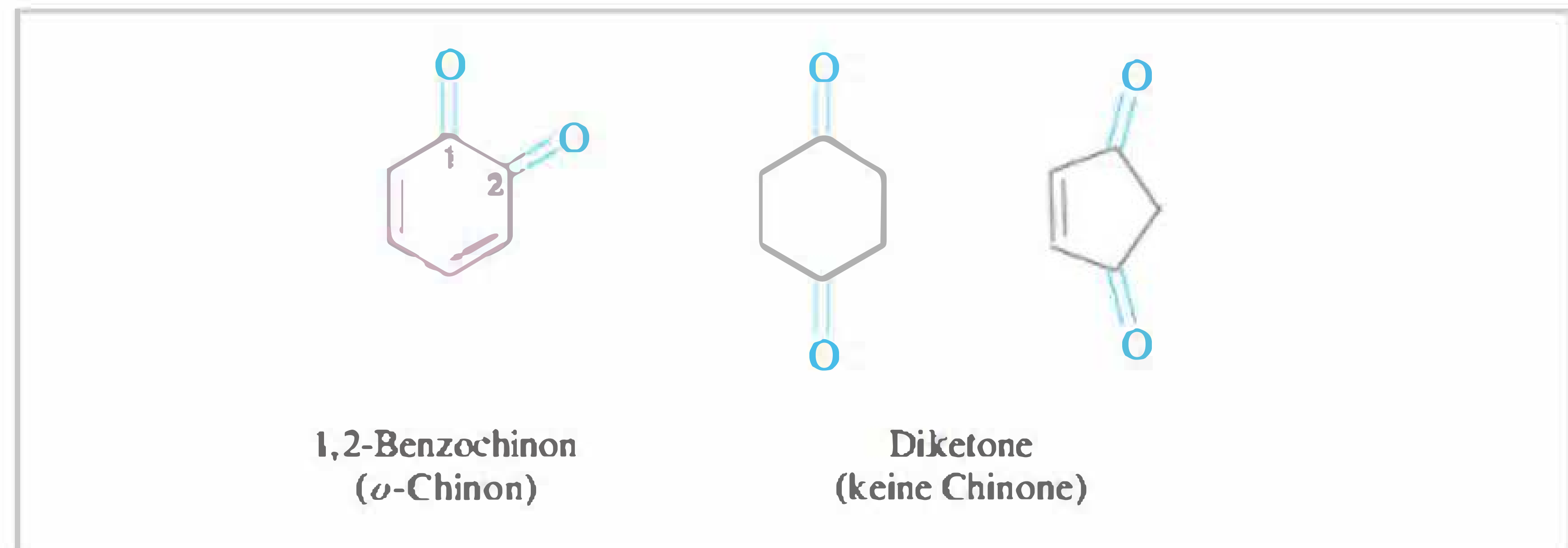
Benzochinon kann leicht zu einer farblosen Verbindung reduziert werden, dem Hydrochinon (= 1,4-Dihydroxybenzol), das wir als zweiwertiges Phenol schon kennen gelernt haben (☞ Kap. 13.1.3). Diese Umwandlung erfolgt unter Aufnahme von zwei Protonen und zwei Elektronen, was der Aufnahme von zwei H-Atomen entspricht ($2\ H^{\bullet} + 2\ e^{\ominus} = 2\ H$). Somit hat eine Reduktion stattgefunden. Dieser Prozess ist reversibel, d. h., Hydrochinon kann unter geeigneten Bedingungen wieder zum 1,4-Benzochinon oxidiert werden. Die Oxidation organischer Moleküle ist in der Regel eine Dehydrierung, die Reduktion entsprechend eine Hydrierung. Unser Beispiel beschreibt das Redoxpaar 1,4-Benzochinon/Hydrochinon.

Dehydrierung
Hydrierung



Die Strukturmerkmale für ein Chinon sind zwei Carbonylgruppen, die in einem Sechsring durch konjugierte C=C-Doppelbindungen verknüpft sind. Im 1,4-Benzochinon stehen die Carbonylgruppen sich im Sechsring gegenüber, es liegt ein *para*-Chinon (*p*-Chinon) vor. Sind die Carbonylgruppen im Sechsring nebeneinander angeordnet, liegt ein *ortho*-Chinon (*o*-Chinon, z. B. *1,2-Benzochinon*) vor.

Die im Sechsring konjugierten Carbonylgruppen verleihen dem System Stabilität und das besondere Redoxverhalten. Im Hydrochinon ist der Sechsring aromatisch mit zwei phenolischen OH-Gruppen. Hydrochinon ist also kein Chinon mehr. Fehlen die konjugierten C=C-Doppelbindungen im Sechsring oder ist der Ring kleiner, liegen keine Chinone vor, sondern Diketone, die sich ganz normal zu sekundären Alkoholen reduzieren lassen (☞ Kap. 14.7).



1,2-Benzochinon (*o*-Chinon) — Diketone (keine Chinone)

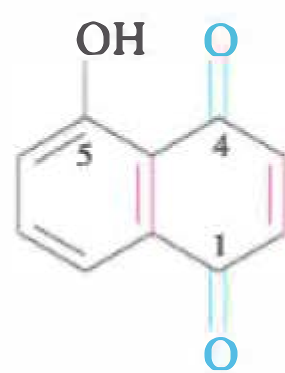
15

Naphthochinon

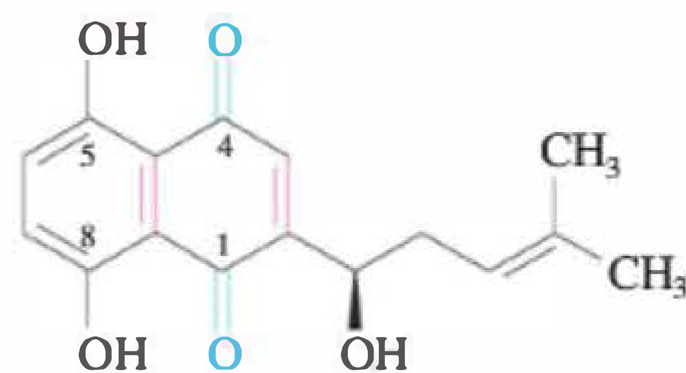
Anthrachinon

Weitere aromatische Ringe am 1,4-Benzochinon verändern das Redoxpotenzial des Chinonsystems, Gleiches gilt für Substituenten an den Ringen. Das abgebildete *Juglon* z.B. weist ein 1,4-Naphthochinon-Gerüst auf. Es kommt in den Fruchtschalen von Walnüssen vor und dient als gelber Pflanzenfarbstoff. Das tiefrote *Shikonin* aus der Wurzel von *Lithospermum erythrorhizon* wird in Lippenstiften verwendet, es wirkt gegen Tumoren, Viren (Herpes) und bei Entzündungen. 9,10-Anthrachinone sind tricyclisch, das Chinonsystem steht in der Mitte. Dieses Grundgerüst findet man z.B. im synthetischen *Mitoxantron*, das in die DNA interkaliert und deshalb in der Krebstherapie und bei der Behandlung von Multipler Sklerose (MS) einen Platz hat. *Aloe-Emodin* ist ein pflanzlicher Anthrachinon-Farbstoff aus Aloe, wirkt abführend, besitzt aber auch antivirale, antibakterielle und zytotoxische Eigenschaften.

1,4-Naphthochinon-Gerüste:

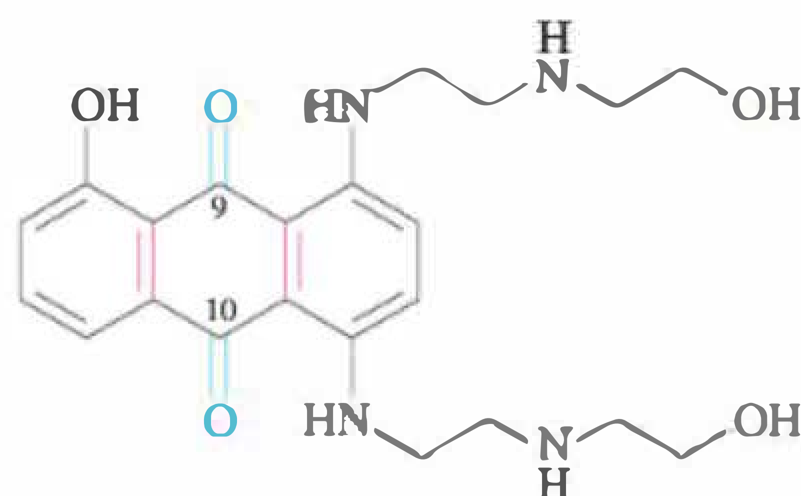


Juglon (gelb)

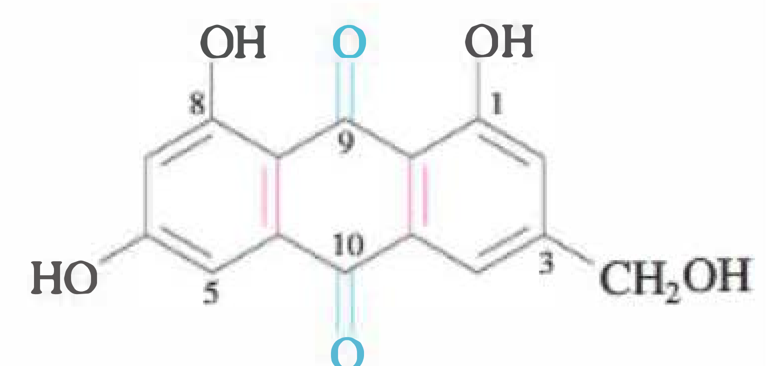


Sbikonin (rot)

9,10-Anthrachinon-Gerüste:



Mitoxantron (violettrot)



Aloe-Emodin (gelb)

15.2 Redoxreaktionen

Die wichtigste Eigenschaft der Chinone ist ihre Reduzierbarkeit zum entsprechenden Hydrochinon. Reduktionsmittel kann z.B. Wasserstoff sein, mit Edelmetall-Katalysatoren oder enzymatisch aktiviert. Ein Maß für die Redoxeigenschaften ist das Normalpotenzial E^0 in Volt. Das tatsächlich wirksame *Redoxpotenzial E* eines Chinon/Hydrochinon-Systems ergibt sich aus der Nernst-Gleichung (☞ Kap. 9.10). *E* ist konzentrationsabhängig. Es spielen die Konzentration von Chinon (oxidierte Form) und Hydrochinon (reduzierte Form) eine Rolle, zusätzlich aber auch die Konzentration der $H_3O^{\oplus}$-Ionen, da am Redoxgleichgewicht Protonen beteiligt sind.

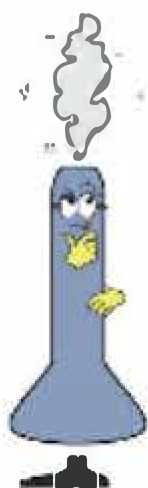
Nernst-Gleichung

Auf das Redoxgleichgewicht Chinon + 2 $H^{\oplus}$ + 2 $e^{\ominus}$ $\rightleftharpoons$ Hydrochinon angewandt, gilt:

$$E = E^0 + \frac{0{,}06\ \text{V}}{2} \cdot \log \frac{[\text{Chinon}][\text{H}^{\oplus}]^2}{[\text{Hydrochinon}]} = E^0 + \frac{0{,}06\ \text{V}}{2} \cdot \log \frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]} + \frac{0{,}06\ \text{V}}{2} \cdot \log[\text{H}^{\oplus}]^2$$

Der letzte Term der Gleichung wird weiter umgewandelt:

$$\ldots + 2 \cdot \frac{0{,}06\ \text{V}}{2} \cdot \log\,[\text{H}^{\oplus}], \qquad \ldots -0{,}06\ \text{V} \cdot (-\log[\text{H}^{\oplus}]) = -\,0{,}06\ \text{V} \cdot \text{pH}$$



Für die ganze Gleichung ergibt sich dann:

$$E = E^0 + \frac{0{,}06}{2} \cdot \log \frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]} - 0{,}06\ \text{pH} \quad (\text{in Volt})$$

Der pH-Wert der Reaktionslösung spielt also bei der Bestimmung des Potenzials eine Rolle. Liegen die Konzentrationen von Chinon und Hydrochinon fest, hängt das Potenzial nur noch vom pH-Wert ab, d.h., man kann eine entsprechende Halbzelle, die gegen eine Referenzelektrode geschaltet ist, zur pH-Messung verwenden (☞ Kap. 9.12.2).

Normalpotenzial

Betrachtet man Redoxreaktionen unter physiologischen Bedingungen, so gibt man statt des Normalpotenzials E^0 (bezogen auf pH = 0) das physiologische Normalpotenzial $E^{0'}$ an (bezogen auf pH = 7) und lässt kleine pH-Änderungen unberücksichtigt: $E^{0'} = E^0 - 0{,}06 \cdot 7 = E^0 - 0{,}42$ V. Für das Normalpotenzial des Hydrochinon/Benzochinon-Systems z.B. ergibt sich dann $E^{0'}$ = + 0,70 V – 0.42 V = + 0,28 V. Die Nernst-Gleichung für solche Redoxsysteme vereinfacht sich und lautet allgemein

$$E = E^{0'} + 0{,}03 \cdot \log \frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]} \quad (\text{in Volt})$$

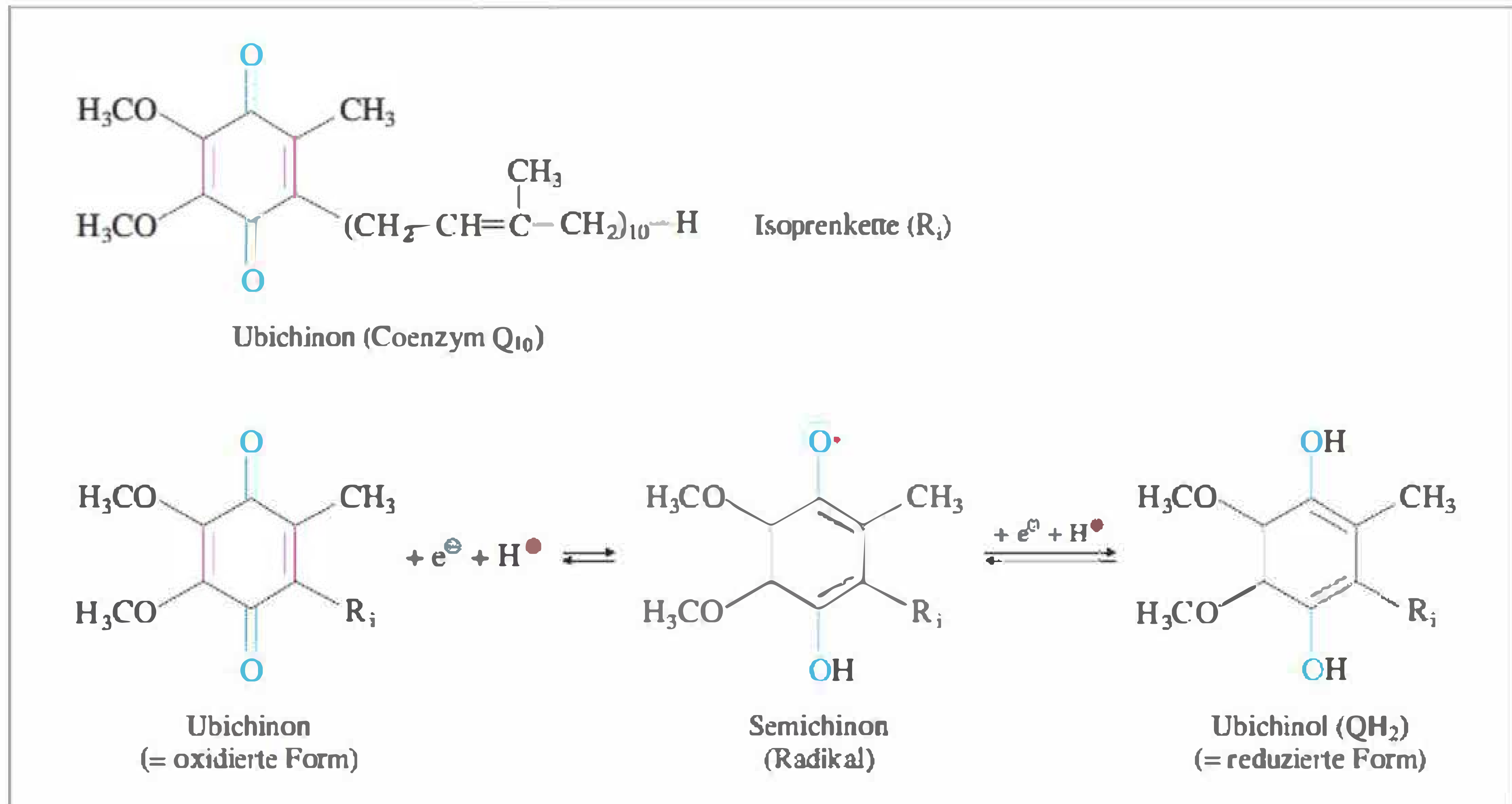
Redoxpotenzial

Die Kenntnis des Redoxpotenzials von Hydrochinon/Chinon-Systemen ist wichtig, weil auch hier gilt, dass Elektronen freiwillig nur von der reduzierten Form des Teilsystems mit negativerem Redoxpotenzial zur oxidierten Form des Teilsystems mit positiverem Redoxpotenzial wandern (Bergab-Regel, ☞ Kap. 9.7). Bei diesem Potenzialausgleich wird Energie *frei*. In der umgekehrten Richtung müsste Energie *aufgewandt* werden. Der Zusammenhang zwischen der Potenzialdifferenz (ΔE) und der Änderung von Gibbs-Energie (ΔG) lautet: $\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$ (☞ Kap. 9.12.2).

Ubichinon

Ubichinon (Coenzym Q_{10}). Ubichinon wird u.a. in der inneren Mitochondrienmembran gefunden und ist dort am Elektronentransport in der sog. Atmungskette beteiligt. Die Mitochondrien sind die Kraftwerke der Zelle und z.B. für die Bereitstellung des universellen Energieträgers ATP verantwortlich (☞ Kap. 9.13). Ubichinon ist mit dem langen hydrophoben Isopren-Rest in der Mitochondrienmembran verankert. Der mehr hydrophile

Benzochinonteil des Moleküls kann Elektronen und Protonen, die von vorgeschalteten Redoxsystemen stammen, aufnehmen und gibt die Elektronen in einem Folgeschritt einzeln an die Cytochrome weiter.

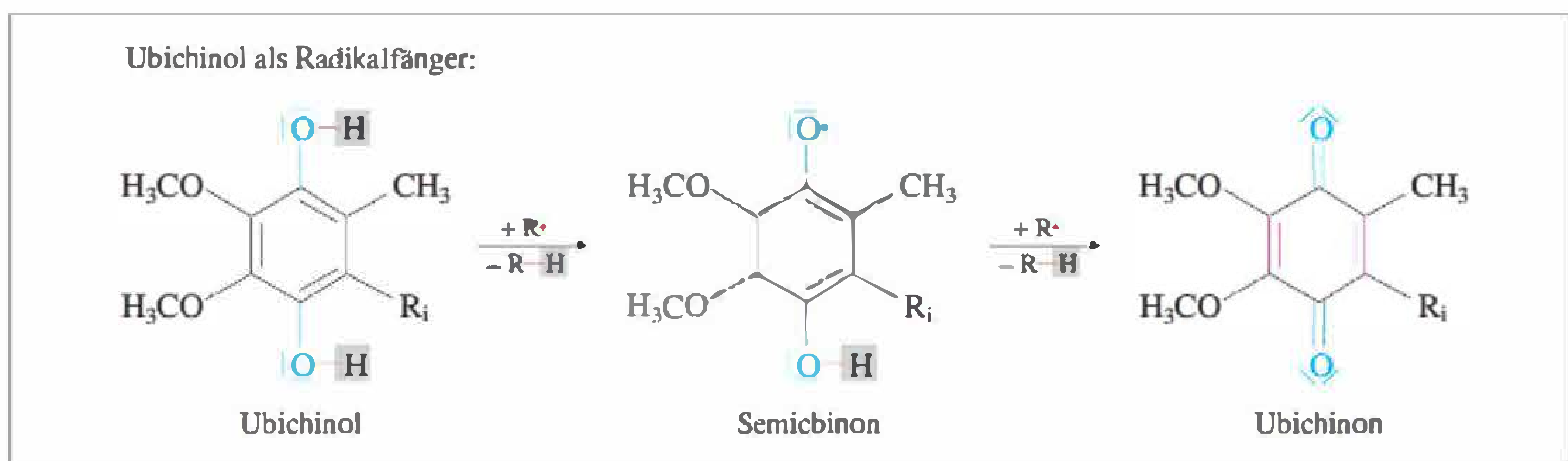


15

Semichinon

Die Möglichkeit, einzelne Elektronen und Protonen aufzunehmen, ist eine Besonderheit der Chinone. Dies führt im ersten Schritt vom Ubichinon zum Semichinon mit einem ungepaarten Elektron, d. h., das Semichinon ist ein Radikal. Erst im zweiten Schritt entsteht dann durch Aufnahme je eines weiteren Elektrons und Protons das Ubihydrochinon (Ubichinol, QH_2). Dieser Prozess ist reversibel, d.h., Ubihydrochinon kann zwei Elektronen nacheinander an die Cytochrome abgeben und wird wieder zum Ubichinon. Die dabei freigesetzten Protonen werden aus der Membran ausgeschleust. Ubihydrochinon ist also sowohl Protonendonator (Säure) als auch Elektronendonator (Reduktionsmittel). Das einzigartige an diesem System ist, dass die Protonen und Elektronen in der Mitochondrienmembran getrennte Wege gehen (☞ Kap. 9.13).

Ubichinon (Coenzym Q_{10}) ist in seiner Hydrochinonform ein Radikalfänger (Antioxidans). Ein aus dem Stoffwechsel kommendes Radikal spaltet aus dem Hydrochinon ein H-Atom ab. Das entstandene Semichinon kann ein weiteres Radikal unter Abgabe eines H-Atoms abfangen. Der Radikalzustand des gesamten Systems ist dann aufgehoben, es entsteht Ubichinon.



Das Auftreten von Radikalen kann lichtinduziert sein oder hängt mit Prozessen zusammen, an denen Sauerstoff beteiligt ist (ROS, ☞ Kap. 11.4.3). Radikale sind reaktive Spezies,

sie können biologische Moleküle (z. B. DNA) unkontrolliert verändern, was zu Zellschäden führt. Sind genügend Radikalfänger zugegen, lässt sich die Gefahr bannen. Da Stress und zunehmendes Alter den Q_{10}-Gehalt im Körper vermindern, wird versucht, den Bedarf von außen auszugleichen. Man verspricht sich dadurch für Haut und Körper erhöhte Vitalität. Coenzym Q_{10} ist jedoch nicht der einzige Radikalfänger auf zellulärer Ebene, Vitamin C und E haben größere Bedeutung.

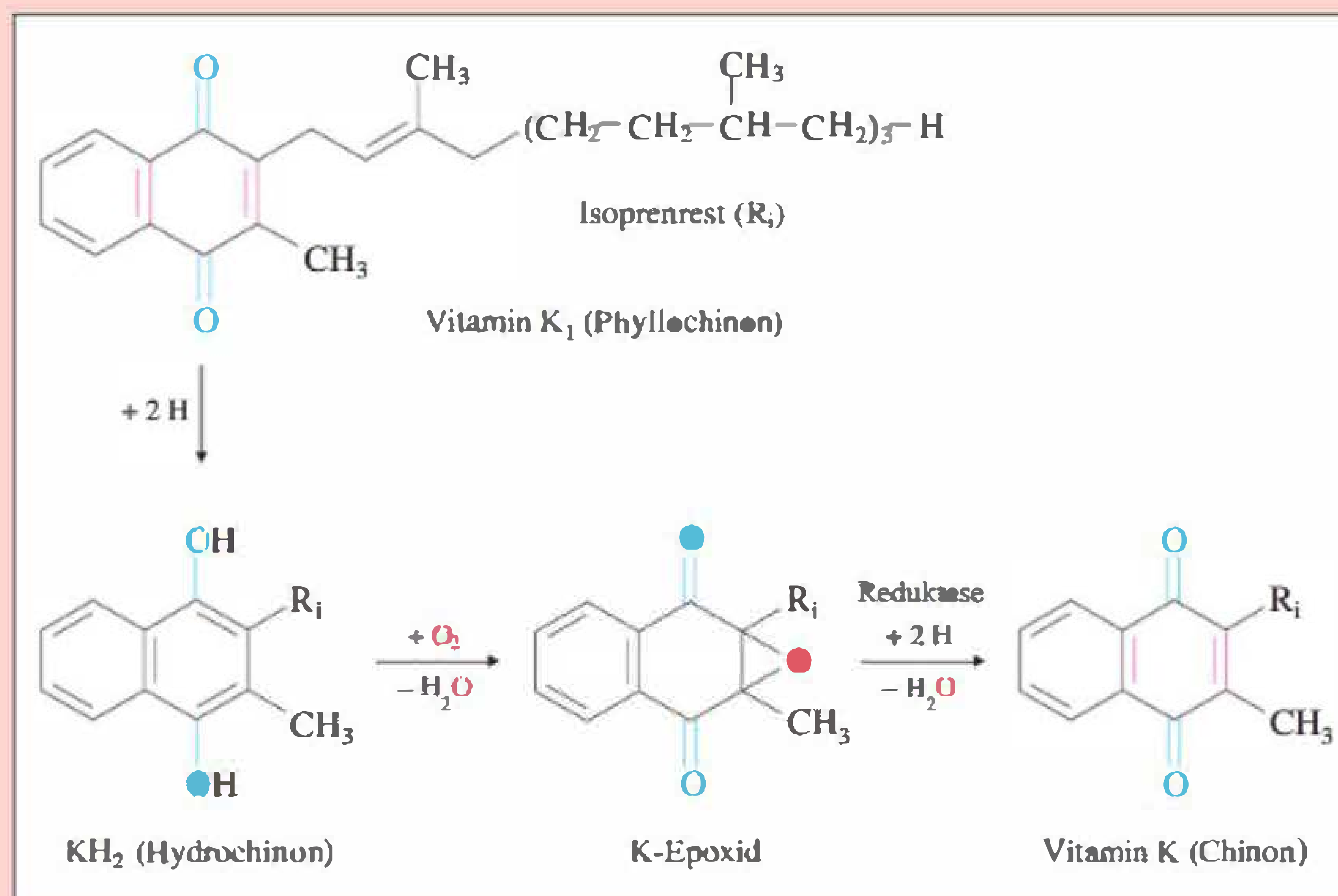
Vitamin K



Die Rolle von Vitamin K bei der Blutgerinnung

Das Chinon *Vitamin K* ist u. a. Coenzym bei der Blutgerinnung. Die Abbildung zeigt *Vitamin K_1* (Phyllochinon) aus Pflanzen, *Vitamin K_2* (Menachinon) hat eine längere Isopren-Seitenkette und wird u. a. von Darmbakterien gebildet. Beide Formen sind gleichermaßen biologisch aktiv.

Für die Blutgerinnung ist es erforderlich, dass die Blutgerinnungsproteine *Calcium* (Ca^{2+}) binden. Dies gelingt durch eine enzymatische Veränderung der Glutamat-Seitenketten des Proteins unter Mitwirkung von Vitamin K. Dazu wird dieses zunächst zum Hydrochinon (KH_2) reduziert und dann durch Luftsauerstoff (O_2) aktiviert, um Glutamat-Seitenketten in γ-Position zu carboxylieren (Einführung von CO_2, ☞ Kap. 19.2.6). Das Intermediat *Vitamin-K-Epoxid* muss am Ende durch eine *Reduktase* in Vitamin K zurückverwandelt werden. Es gibt Stoffe, die die Blutgerinnung verhindern (z.B. Marcumar®, Warfarin), indem sie die Vitamin-K-Epoxid-Reduktase hemmen, d. h., die Rückbildung von Vitamin K unterbleibt und indirekt wird die γ-Carboxylierung am Protein unterdrückt. Diese Pharmaka bezeichnet man als Vitamin-K-Antagonisten.



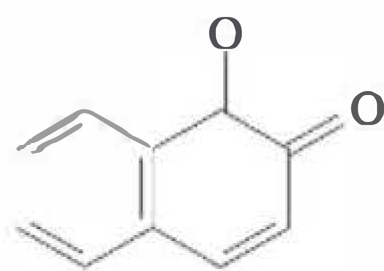
Ein Mangel an Vitamin K ist selten, solange dessen Resorption aus der Nahrung ungestört abläuft und die Darmflora intakt ist. Wird Letztere als Folge einer Antibiotikatherapie stark verändert, kann es zu Mangelerscheinungen kommen. Vitamin K spielt auch bei der Knochenmineralisation und im Ca^{2+}-Stoffwechsel eine Rolle.

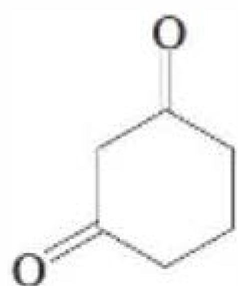
Checkliste

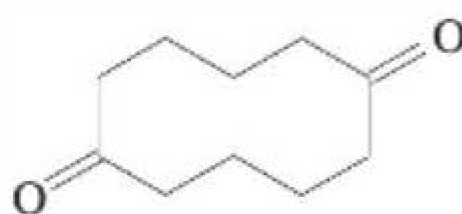
Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
Benzochinon – Hydrochinon – Semichinon – Dehydrierung – Hydrierung – Nernst-Gleichung – Normalpotenziale E^0 und $E^{0'}$ – Radikalfänger.

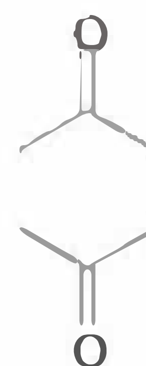
Aufgaben

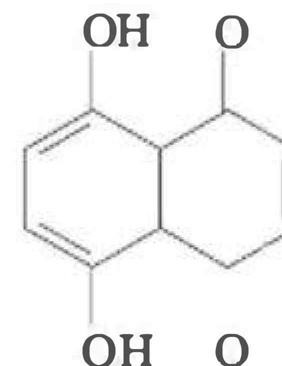
1. Welche der folgenden Verbindungen bezeichnet man als Chinon?











2. *Hydrochinon* wird durch $Ag^{\oplus}$-Ionen oxidiert. Formulieren Sie die Teilgleichungen der Oxidation und der Reduktion und die gesamte Reaktionsgleichung!
3. *1,4-Benzochinon* wird durch Zink (Zn) in Eisessig reduziert. Formulieren Sie die Teilgleichungen und die gesamte Reaktionsgleichung!
4. Welches Redoxpotenzial hat das *1,4-Benzochinon/Hydrochinon-System* (E^0 = + 0,70 V) bei pH = 7, welches bei pH = 3, sofern die Redoxpartner in gleicher Konzentration vorliegen?
5. Für das Redoxsystem $I_2 + 2\,e^{\ominus} \rightleftharpoons 2\,I^{\ominus}$ beträgt E^0 = + 0,58 V. In neutraler Lösung wird *Hydrochinon mit Iod* versetzt. Findet eine Reaktion statt? Begründung!
6. Welche Strukturelemente trägt *Coenzym Q* am *p*-Chinon-System? Wie groß ist $E^{0'}$ (E^0 = + 0,53 V)?
7. Zu typischen *Antioxidanzien* gehören neben *Coenzym* Q_{10} auch *Vitamin C* und *Vitamin E.* Ziehen Sie aus den Strukturformeln, die Sie in anderen Kapiteln finden, Schlussfolgerungen hinsichtlich der Wasserlöslichkeit und den unterschiedlichen Wirkorten der Radikalfänger.

15

KAPITEL

16 Carbonsäuren und Carbonsäurederivate

Orientierung

Um einem Herzinfarkt vorzubeugen, nehmen manche Patienten ASS 100 ein. Das Präparat enthält 100 mg *Acetylsalicylsäure*. Dabei handelt es sich um eine Carbonsäure, die zugleich ein Carbonsäureester ist. Wie lässt sich das verstehen?

Carbonsäuren und von ihnen abgeleitete Verbindungen (Derivate) findet man als Strukturelemente nicht nur in Arzneimitteln, sie sind auch in der Natur weit verbreitet und umgeben uns im Alltag. Beispiele sind die *Essigsäure* im Haushaltsessig, die *Milchsäure* in der Sauermilch, die *Citronensäure* der Zitronen oder Konservierungsstoffe wie *Benzoesäure* und *Sorbinsäure*. Ferner lässt sich das Aroma vieler Früchte auf Carbonsäureester zurückführen, ebenso wie Fette und manche Textilfasern (Polyester). Noch bunter wird das Bild, wenn Sie wichtige Stoffwechselwege betrachten, z. B. den Citratzyklus, oder Schlüsselverbindungen wie *Acetyl-Coenzym A* oder den Neurotransmitter *Acetylcholin*.

In diesem Kapitel wird hinsichtlich der Bedeutung und der Funktion der besprochenen Verbindungen ein großes Fenster aufgemacht, durch das Sie wahlweise in Richtung Alltag, Umwelt, Biochemie oder Wirkstoffe hinausschauen können. Dabei soll Ihr Blick auf die chemischen Zusammenhänge gelenkt werden, damit Sie in der Biochemie und Pharmakologie davon profitieren können.
Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Was sind Carbonsäuren und wie verhalten sie sich gegenüber Basen?
- Wieso bezeichnet man die Salze bestimmter Carbonsäuren als Seifen?
- Wie unterscheiden sich Carbonsäurederivate in ihrem Reaktionsverhalten?
- Wie laufen die Esterbildung und Esterverseifung ab?
- Was haben Prostaglandine, Mykotoxine und Penicillin in diesem Kapitel zu suchen?

16.1 Carbonsäuren

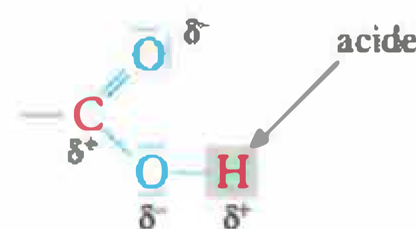
16.1.1 Struktur und Nomenklatur

Carboxylgruppe

Durch Bindung einer Hydroxygruppe an das Kohlenstoffatom einer Carbonylgruppe entsteht eine neue funktionelle Gruppe, die Carboxylgruppe (–COOH oder $-CO_2H$). Sie enthält ein sp^2-hybridisiertes C-Atom, ist eben gebaut und stark polarisiert. An der freien Bindung können ein Alkylrest, ein Arylrest oder ein H-Atom stehen. Beide Sauerstoffatome sind negativ polarisiert (δ^-) und tragen zwei freie Elektronenpaare, sie sind nucleophil. Das Carboxyl-C-Atom ist positiv polarisiert (δ^+) und damit elektrophil. Auch die O–H-Bindung ist polarisiert, dadurch wird das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe *acide*. Verbindungen mit einer Carboxylgruppe bezeichnet man deshalb als Carbonsäuren.

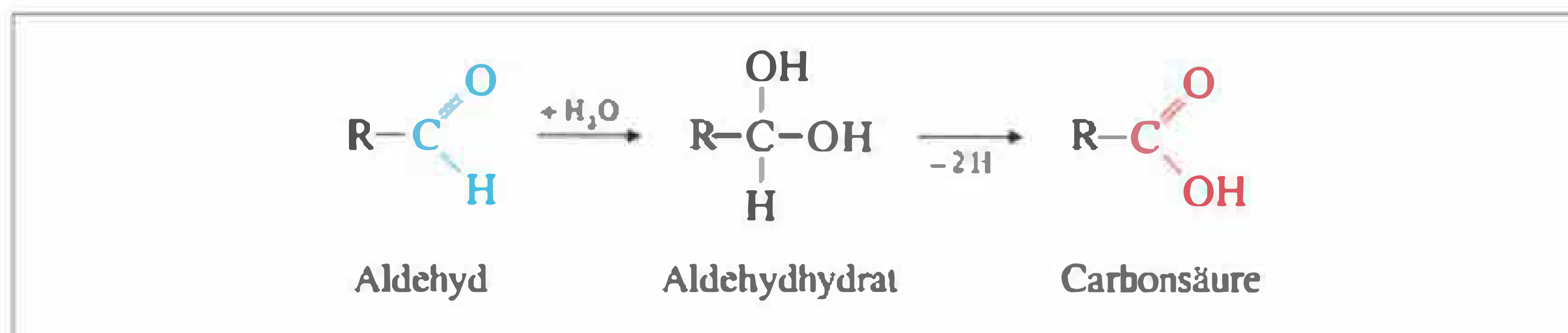
Carbonsäuren

Carboxylgruppe: –COOH oder $-CO_2H$; **Polarisierung:**



Herstellen kann man Carbonsäuren durch Oxidation von Aldehyden (R–CHO). Formal liegt der Umwandlung eine *Dehydrierung (= Oxidation)* des Aldehydhydrats zugrunde. Im Vergleich zum Aldehyd-C-Atom ist das Carboxyl-C-Atom sauerstoffreicher. Die Nachbarschaft der unterschiedlich gebundenen Sauerstoffatome sorgt dafür, dass diese funktionelle

Gruppe ihre eigene Chemie hat und es insbesondere im Vergleich mit den Aldehyden und Ketonen große Unterschiede im Reaktionsverhalten gibt.



Monocarbonsäuren

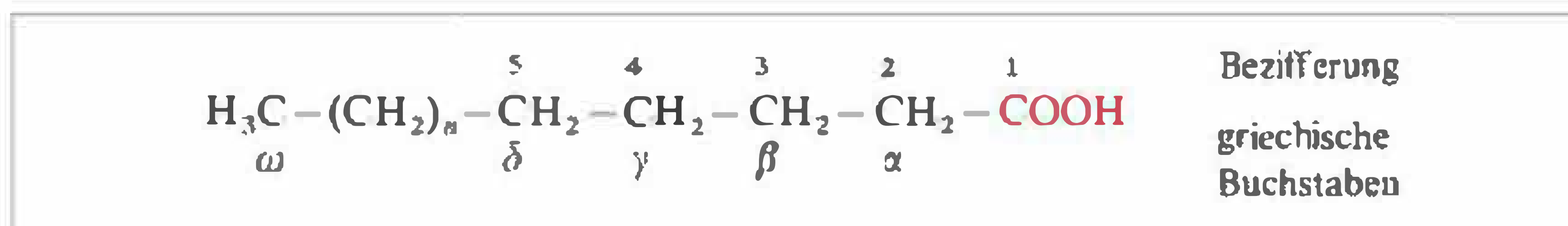
Monocarbonsäuren. Die einfachste Carbonsäure mit einer Carboxylgruppe im Molekül *(Monocarbonsäure)* ist die Ameisensäure, die im Sekret einiger Ameisenarten und in der Brennnessel vorkommt. Es folgt Essigsäure, die von Essigsäurebakterien aus Ethanol gebildet wird und in reiner Form Eisessig heißt. Propionsäure und Buttersäure (Tab. 16/1) sind ebenfalls mikrobielle Gärungsprodukte. Bedeutung haben ferner Palmitinsäure (C_{16}) und Stearinsäure (C_{18}) als Bestandteile der *Triacylglycerine* und *Phospholipide*. Für die homologe Reihe der unverzweigten, aliphatischen Monocarbonsäuren gilt die allgemeine Formel $C_nH_{2n+1}COOH$. Die höheren Homologen ab C_{10} ($n = 9$) nennt man auch *Fettsäuren*, da sie in Fetten vorkommen (☞ Kap. 16.2.4).

Tab. 16/1 Aliphatische Monocarbonsäuren (Alkansäuren).

Trivialname	Formel	Kettenlänge	Siedepunkt (°C)	pK_s
Ameisensäure	H–COOH	C_1	101	3,8
Essigsäure	H_3C–COOH	C_2	118	4,8
Propionsäure	H_3C–CH_2–COOH	C_3	141	4,9
Buttersäure	H_3C–$(CH_2)_2$–COOH	C_4	164	4,8
			Schmelzpunkt (°C)	
Palmitinsäure	H_3C–$(CH_2)_{14}$–COOH	C_{16}	63	
Stearinsäure	H_3C–$(CH_2)_{16}$–COOH	C_{18}	70	
	C_nH_{2n+1}–COOH	C_n		

Der systematische Name der Carbonsäuren nach den IUPAC-Regeln ergibt sich aus dem Namen des zugrunde liegenden Alkans durch Anhängen des Wortes „-säure“ (Beispiele: Methansäure, Ethansäure, Propansäure usw.). Diese Namen werden in der Biochemie noch wenig verwendet.

Die Bezifferung der C-Atome beginnt beim Carboxyl-C-Atom (C-1) und schreitet in der Kette fort. Alternativ bezeichnet man die C-Atome auch mit kleinen griechischen Buchstaben, beginnend mit dem C-Atom, das der Carboxylgruppe benachbart ist (α-C-Atom). Das letzte C-Atom in der Kette trägt die Bezeichnung „Omega“ (ω-C-Atom).



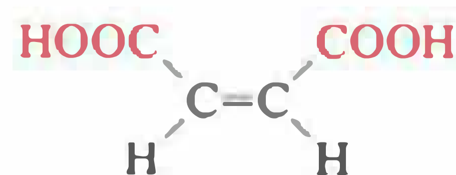
Di- und Tricarbonsäuren. Enthält ein Molekül zwei Carboxylgruppen spricht man von *Dicarbonsäuren*, bei drei Carboxylgruppen von *Tricarbonsäuren* usw.

Dicarbonsäuren

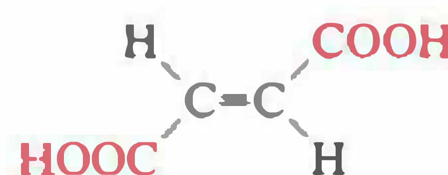
Die einfachste Dicarbonsäure (Tab. 16/2) ist die *Oxalsäure*, die beiden Carboxylgruppen sind direkt miteinander verbunden. In der homologen Reihe folgen (mit jeweils einer CH_2-Gruppe mehr zwischen den Carboxylgruppen) *Malonsäure*, *Bernsteinsäure* und *Glutarsäure*. Wird Bernsteinsäure an den beiden CH_2-Gruppen dehydriert, entstehen ungesättigte Dicarbonsäuren, die sich als *cis/trans*-Isomere unterscheiden.

Tab. 16/2 Aliphatische Dicarbonsäuren (Alkandisäuren).

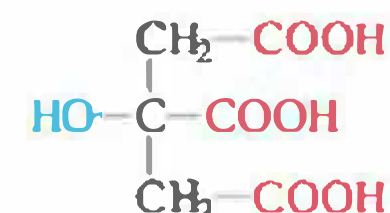
Name	Systemat. Name	Formel	Kettenlänge	pK_{s1}	pK_{s2}
Oxalsäure	Ethandisäure	HOOC–COOH	C_2	1,3	4,3
Malonsäure	Propandisäure	HOOC–CH_2–COOH	C_3	2,8	5,7
Bernsteinsäure	Butandisäure	HOOC–CH_2–CH_2–COOH	C_4	4,2	5,6
Glutarsäure	Pentandisäure	HOOC–$(CH_2)_3$–COOH	C_5	4,3	5,3



Maleinsäure
(*cis*-Isomer)



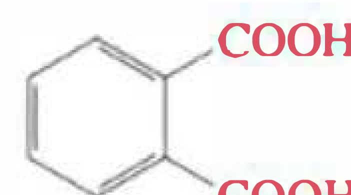
Fumarsäure
(*trans*-Isomer)



Citronensäure



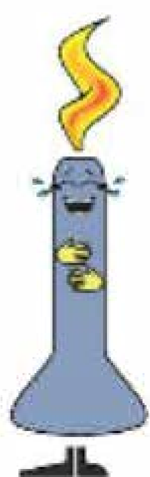
Benzoesäure



Phthalsäure

Von der einfachsten aromatischen Carbonsäure *(Benzoesäure)* kommt man zur aromatischen Dicarbonsäure *Phthalsäure* mit den beiden Carboxylgruppen in *ortho*-Stellung. Zu den Tricarbonsäuren gehört *Citronensäure*, die bis zu 5% im Saft von Zitrusfrüchten enthalten ist. Die C-Atom-Kette weist in der Mitte eine zusätzliche OH-Gruppe auf.

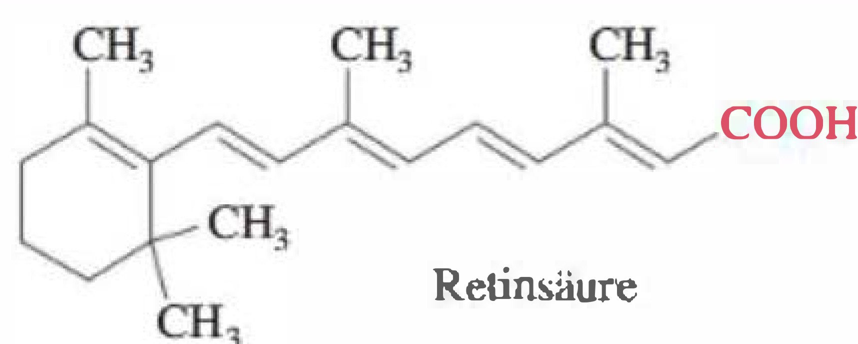
Tricarbonsäure





Retinsäure für das Gehirn

Aus Retinol (Alkoholform von Vitamin A) entsteht durch Oxidation Retinal, das für den Sehprozess im Auge benötigt wird (☛ Kap. 14.6). Eine genauso wichtige Rolle spielt die durch Oxidation von Retinol oder Retinal entstehende Retinsäure. Sie greift nicht nur in die Embryonalentwicklung ein, sondern beeinflusst beim Erwachsenen zahlreiche Funktionen des Gehirns und des Nervensystems. Neuroprotektion und regenerationsfördernde Wirkungen wurden ebenso beobachtet wie der Einfluss auf nicht-pathologische Signalübertragungen zwischen Nervenzellen, z. B. bei Lernvorgängen im Hippocampus. Diese rezeptorgesteuerten Vorgänge benötigen vergleichsweise geringe Konzentrationen der Retinsäure, was bei einer Vitamin-A-Hypervitaminose unerwünschte Folgen haben kann.

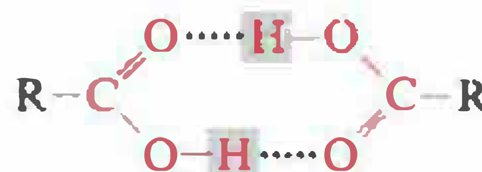


16.1.2 Eigenschaften

Löslichkeit. Die niederen Monocarbonsäuren (bis C_4) sind bei Raumtemperatur Flüssigkeiten und in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Die Carboxylgruppe ist *hydrophil* und bestimmt die *Löslichkeit*. Mit zunehmender Länge der aliphatischen Kohlenwasserstoffkette sinkt die Wasserlöslichkeit rapide, so löst sich *Stearinsäure* (C_{18}) z.B. kaum noch in Wasser, dafür aber in lipophilen Lösungsmitteln wie Methylenchlorid.

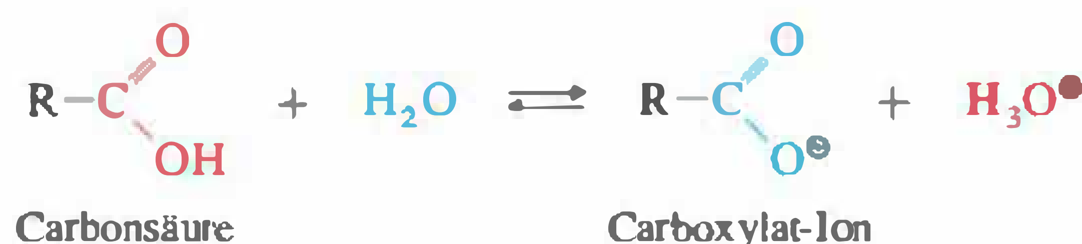
Dimerisierung

Siedepunkt. Der *Siedepunkt* z.B. für Ameisensäure und Essigsäure ist relativ hoch (Tab. 16/1), weil Carbonsäuren untereinander Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, bevorzugt ist eine Dimerisierung.



Geruch. Ameisensäure und Essigsäure riechen stechend und wirken hautreizend. Buttersäure und höhere Homologe (C_4–C_6) riechen äußerst widerwärtig (ranzige Butter, Schweiß).

Acidität. Carbonsäuren reagieren in wässriger Lösung merklich sauer. Das H-Atom der Carboxylgruppe ist acide. Die Alkansäuren (Tab. 16/1) sind schwache Säuren, ihr pK_s-Wert liegt zwischen 3,8 und 4,9. Es stellt sich folgendes Dissoziationsgleichgewicht ein:



Aus der Carbonsäure (rot) wird das Carboxylat-Ion (blau), das basisch reagiert. Umgekehrt ist das Wasser in diesem Gleichgewicht die Base (blau), das Hydronium-Ion die Säure (rot).

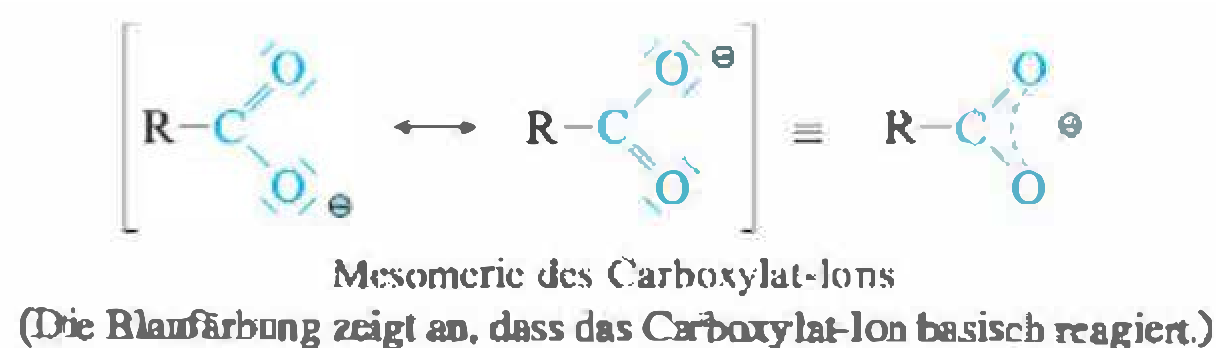
! Je stärker die Säure, desto kleiner ist ihr pK_s-Wert (☞ Kap. 8.4).

Die relativ große Acidität der Carbonsäuren ($pK_s < 5$) im Vergleich zu Alkoholen ($pK_s \approx 16$) hat zwei Gründe:

1. Die zur OH-Gruppe der Carbonsäure benachbarte Carbonylgruppe wirkt elektronenziehend und verstärkt die Polarisierung der O–H-Bindung.

Carboxylat

2. Die negative Ladung im entstehenden Carboxylat-Ion wird durch Mesomerie stabilisiert, d. h., die Bindungselektronen werden von mehr als zwei Atomen geteilt (☞ Kap. 13.1.2).



Mesomerie des Carboxylat-Ions
(Die Blaufärbung zeigt an, dass das Carboxylat-Ion basisch reagiert.)

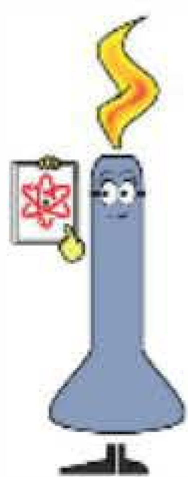
Elektronenziehende Substituenten (z.B. Chloratome) in Nachbarschaft zur Carboxylgruppe steigern deren Acidität. Die größte Wirkung geht von α-ständigen Substituenten aus, außerdem spielt die Zahl der Substituenten eine Rolle. Bei den Chlorderivaten der Essigsäure und Propionsäure lassen sich die Gesetzmäßigkeiten am besten erkennen (Tab. 16/3). Trichloressigsäure ist eine starke Säure. Die Halogene F, Cl, Br und I unterscheiden sich in ihrem Einfluss nur wenig, wie ein Vergleich von Fluoressigsäure ($pK_s = 2{,}6$) und Iodessigsäure ($pK_s = 3{,}1$) zeigt.

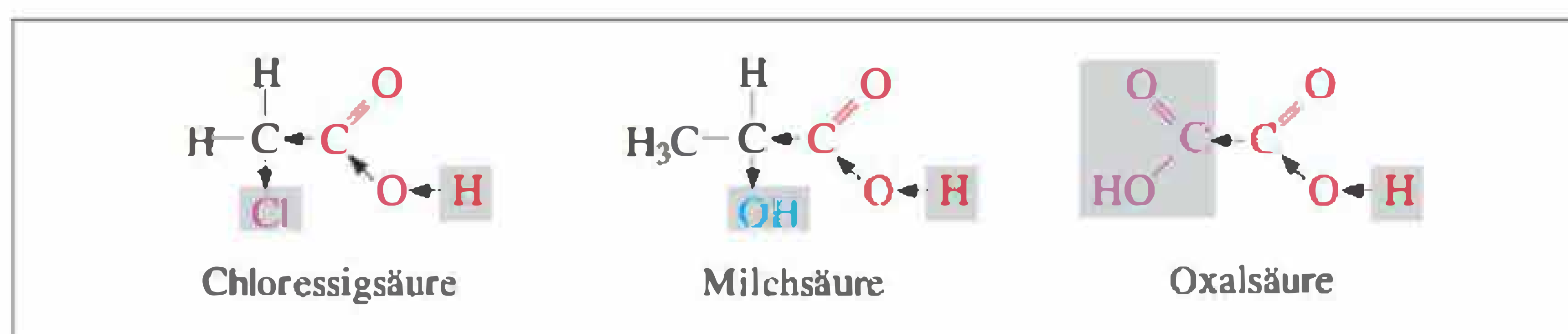
induktiver Effekt

Einflüsse, die über Einfachbindungen hinweg die Elektronendichte an einzelnen Atomen und damit die Polarisierung einzelner Bindungen beeinflussen, bezeichnet man als *induktiven Effekt*. Elektronen ziehende Substituenten (z.B. Cl, OH, COOH; pinkfarben) bewirken einen −I-Effekt, Elektronen abstoßende einen +I-Effekt (z.B. Alkyl). Die Pfeile in der folgenden Formel geben die Richtung des Elektronenzugs an.

Tab. 16/3 Abhängigkeit der Acidität ausgewählter Carbonsäuren von Substituenten in der Nachbarschaft.

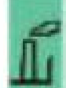
H–C(H)(H)–COOH	Essigsäure	$pK_s = 4{,}8$	H–C(H)(H)–C(H)(H)–COOH	Propion-säure	$pK_s = 4{,}9$
H–C(H)(Cl)–COOH	Chlor-essigsäure	$pK_s = 2{,}9$	H–C(H)(H)–C(H)(Cl)–COOH	α-Chlor-propion-säure	$pK_s = 2{,}8$
Cl–C(Cl)(Cl)–COOH	Trichlor-essigsäure	$pK_s = 0{,}7$	H–C(H)(Cl)–C(H)(H)–COOH	β-Chlor-propion-säure	$pK_s = 4{,}1$





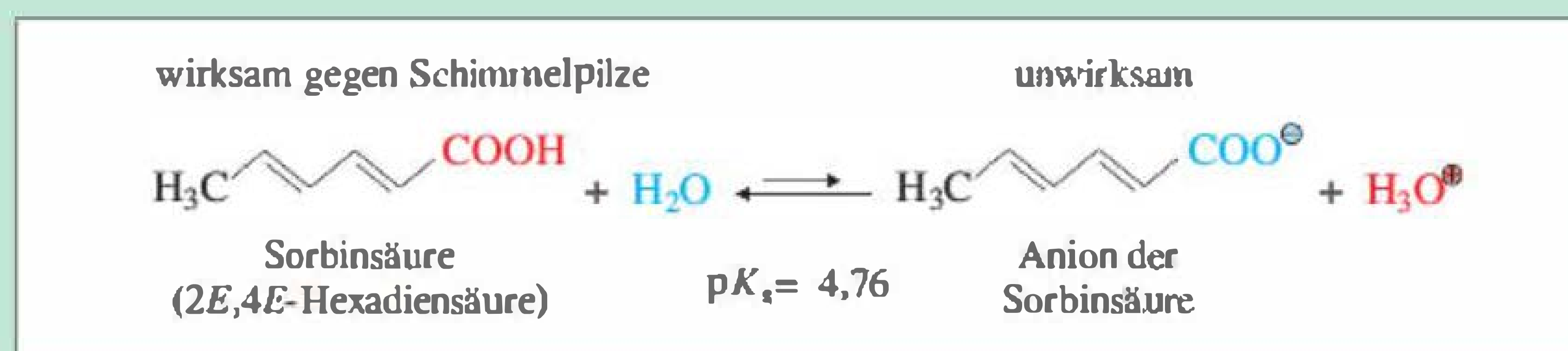
! Induktiver Elektronenzug in der Nachbarschaft einer Carboxylgruppe verstärkt deren Acidität.

Ähnlich einem Halogenatom wirkt sich eine α-ständige Hydroxygruppe oder eine zweite Carboxylgruppe aus. In der Oxalsäure sorgt der –I-Effekt der zweiten Carboxylgruppe, dass das Proton aus der ersten leicht abgespalten ($pK_{s1} = 1{,}3$) wird. Das zweite Proton einer Dicarbonsäure wird dann deutlich schwerer abgegeben als das erste, d.h., es gilt $pK_{s1} < pK_{s2}$. Hier behindert das schon vorhandene, negativ geladene Carboxylat-Ion die Abgabe des zweiten Protons. Je größer der Abstand zwischen den Carboxylgruppen ist, desto kleiner wird der Unterschied in der Acidität (Tab.16/2).



Carbonsäuren als Konservierungsmittel

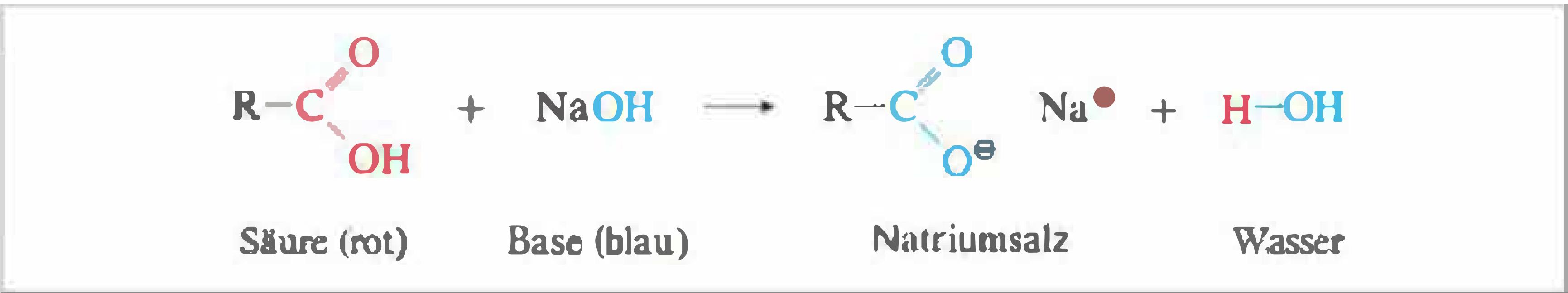
Fischerzeugnisse, Mayonnaisen, Gemüsekonserven und Marmeladen dürfen durch Konservierungsmittel vor einem Verderb durch Mikroorganismen geschützt werden. Solche Zusatzstoffe müssen in niedriger Konzentration (< 0,5%) wirken, gesundheitlich unbedenklich sein und dürfen den Geschmack eines Lebensmittels nicht verfälschen. Zugelassen sind u. a. Sorbinsäure, Benzoesäure und Ameisensäure. Da nur undissoziierte Säuremoleküle die Zellmembran von Bakterien, Hefen und Pilzen passieren können, ist die Anwendung dieser Konservierungsstoffe auf stärker saure Lebensmittel beschränkt.



16

16.1.3 Salzbildung

Carbonsäuren reagieren mit Basen zu Salz und Wasser *(Neutralisation)*. Die Salze sind in wässriger Lösung vollständig dissoziiert, die Ionen sind hydratisiert. Beim Verdampfen des Wassers kristallisieren die Salze und bilden Ionengitter wie das Kochsalz (☞ Kap. 3.3.5).



Das Carboxylat-Ion ist extrem hydrophil, deshalb lösen sich Salze von Carbonsäuren gut in Wasser, und es gelingt durch Salzbildung, auch schlecht wasserlösliche Carbonsäuren in die wässrige Phase zu überführen. Umgekehrt kann man aus den Salzen die Carbonsäure durch Zugabe einer starken Säure (z. B. Schwefelsäure) wieder freisetzen, weil die stärkere Säure die schwächere aus ihren Salzen verdrängt.



Der physiologische pH-Wert liegt im Bereich pH = 6–8. Die pK_a-Werte der meisten Carbonsäuren sind kleiner als 5. Dies bedeutet, dass die Carbonsäuren in den Zellen und Körperflüssigkeiten (z. B. Blut) als Anionen bzw. Salze vorliegen. Die Biochemiker verwenden deshalb nicht die Namen der freien Säuren, sondern schreiben und benennen deren Anionen. Unglücklicherweise gibt es auch hier Trivialnamen, die z. T. in keinem erkennbaren Zusammenhang zu den Namen der Säuren stehen (Tab. 16/4). Allen Anionen gemeinsam ist die Endsilbe „-at".

Tab. 16/4 Ausgewählte Carbonsäuren mit den Namen der zugehörigen Anionen.

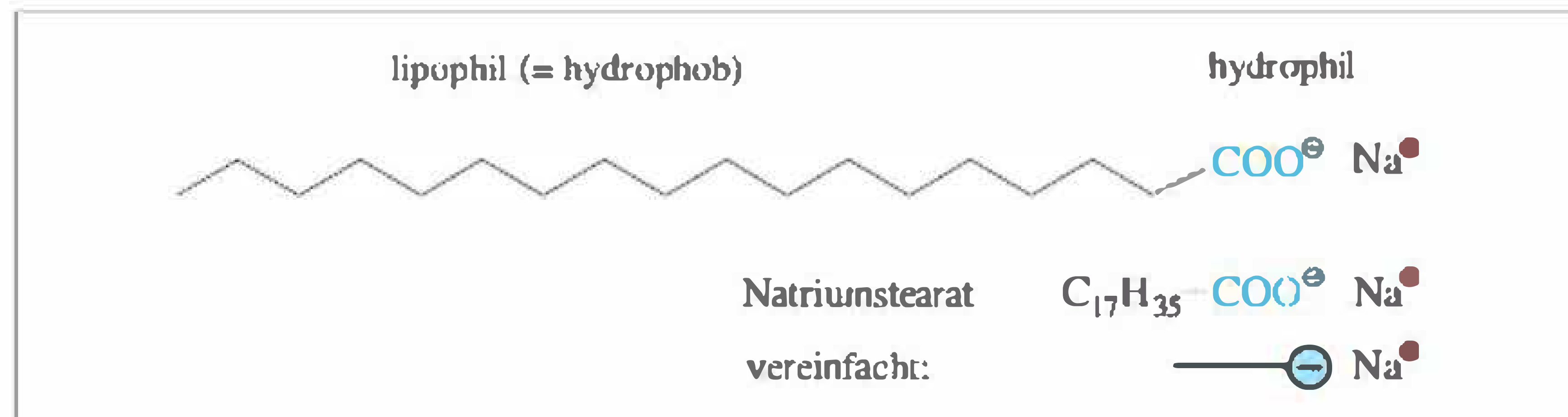
Säure	Anion	Säure	Anion
Ameisensäure	Formiat	Oxalsäure	Oxalat
Essigsäure	Acetat	Malonsäure	Malonat
Propionsäure	Propionat	Bernsteinsäure	Succinat
Buttersäure	Butyrat	Brenztraubensäure	Pyruvat
Palmitinsäure	Palmitat	Benzoesäure	Benzoat
Stearinsäure	Stearat	Citronensäure	Citrat

Seifen

Seifen. Eine besondere Eigenschaft zeigen die Salze langkettiger Monocarbonsäuren wie z. B. *Natriumstearat*. Man spricht hier von Seifen. Die Salze lösen sich dem Augenschein nach gut in Wasser. Die wässrigen Lösungen verhalten sich jedoch ganz anders als übliche Salzlösungen, die Lösungen schäumen und sind in der Lage, lipophile Substanzen aufzunehmen (zu emulgieren), d. h. als Waschmittel zu wirken. Was spielt sich hier ab?

amphipathisch

Das Stearat enthält ein hydrophiles Ende und einen langkettigen, lipophilen Kohlenwasserstoffrest in der *Zickzack*-Konformation. Man bezeichnet solche Moleküle als amphipathisch (amphiphil).



Mizelle

Mizellen. Wasser hydratisiert nur das hydrophile Ende, das lipophile Ende wird wie Öl aus dem Wasser herausgedrängt. An der Oberfläche bildet sich zunächst eine *monomolekulare Schicht* des Stearats, wodurch sich die *Oberflächenspannung* stark erniedrigt. Weitere Stearat-Ionen lagern sich so zusammen, dass die lipophilen Enden miteinander in Kontakt stehen *(hydrophobe Wechselwirkung)* und das Wasser aus ihrer Mitte verdrängen, während die negativ geladenen Enden eine hydrophile Hülle um den lipophilen Kern bilden. Solche Aggregate heißen Mizellen (Abb. 16/1). Durch die negative Ladung an ihrer Oberfläche wird einerseits ein guter Kontakt zum Wasser hergestellt (Hydratisierung), andererseits stoßen die Mizellen sich untereinander ab, so dass immer Zwischenräume für das Wasser und die hydratisierten Natrium-Ionen (zum Ladungsausgleich) bleiben.

hydrophobe Wechselwirkung

Man sagt, dass die Mizellen aufgrund von hydrophoben Wechselwirkungen der lipophilen Ketten untereinander stabil sind. Die zwischen den Ketten wirksamen Van-der-Waals-Kräfte sind jedoch vergleichsweise schwach, so dass die Mizellen ihre Form verlieren, wenn man statt Wasser beispielsweise Ethanol als Lösungsmittel nimmt. Das Wasser hat für die hydrophobe Wechselwirkung (2–4 kJ/mol pro Kettenkontakt) eine besondere Bedeutung: Durch den Kontakt der lipophilen Ketten untereinander wird die Hydratisierung, die zu einer größeren, geordneten Hydrathülle um jedes einzelne Seifenmolekül herum führen würde, vermieden. Somit besitzt die Hydrathülle einer mizellaren Lösung einen geringeren Ordnungsgrad als eine Lösung, in der jedes einzelne Seifenmolekül vollständig hydratisiert wäre. Die Bildung von Mizellen in Wasser bringt einen Entropiegewinn ($\Delta S > 0$), der Gesamtvorgang wird gemäß der Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ exergon ($\Delta G < 0$). Bildlich gesprochen legt das Wasser eine Klammer um die ausgerichteten Seifenmoleküle, das System ist thermodynamisch begünstigt.

Tenside

Tensidwirkung. Kommen *Seifenlösungen* mit Fett oder Schmutz in Berührung (z.B. auf Stoffgewebe oder auf der Haut), dann benetzen sie wegen der geringen Oberflächenspannung zunächst die Unterlage (Stoff, Haut). Am dort anhaftenden Fett ordnen sich einzelne Mizellen

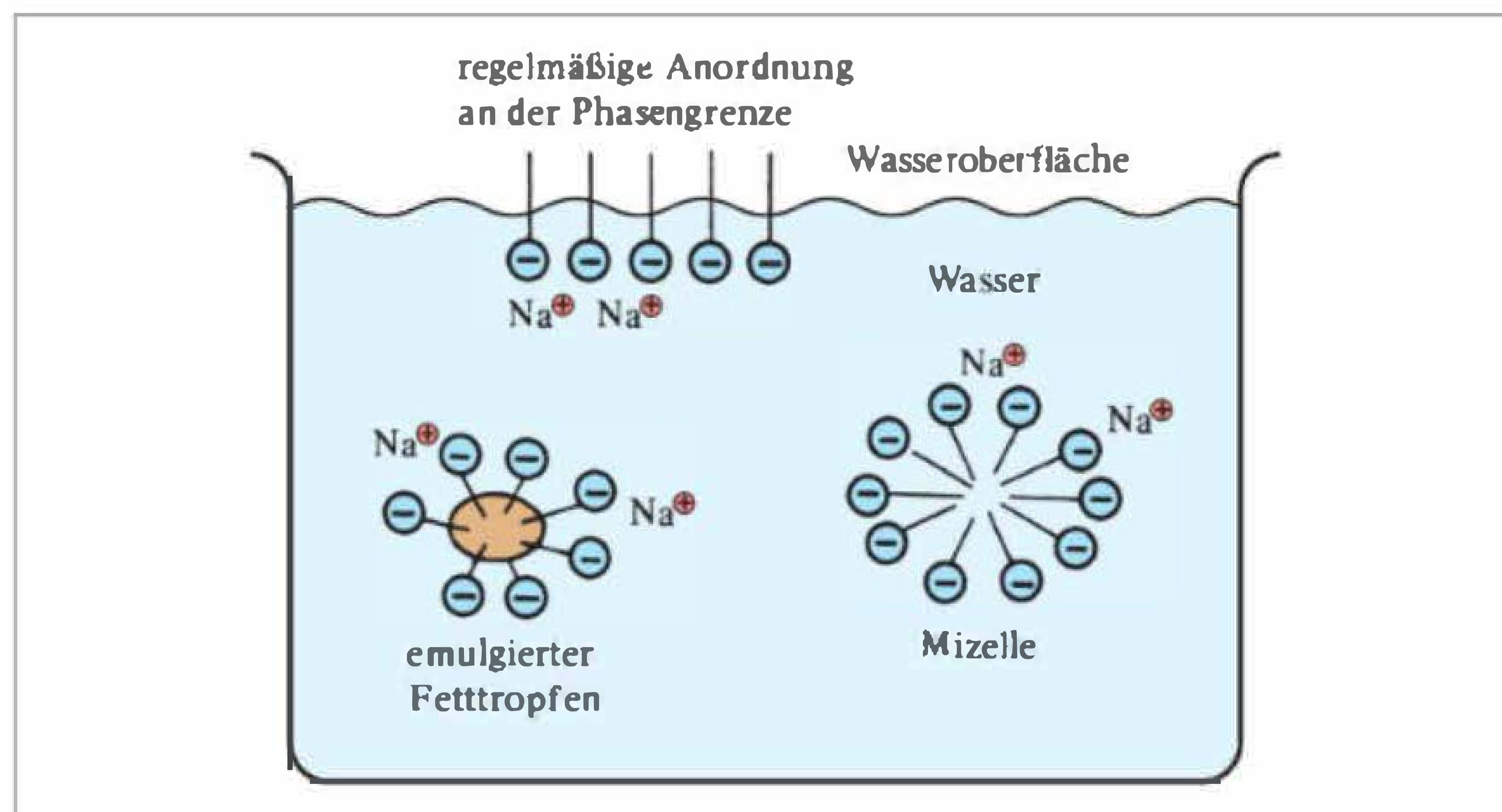


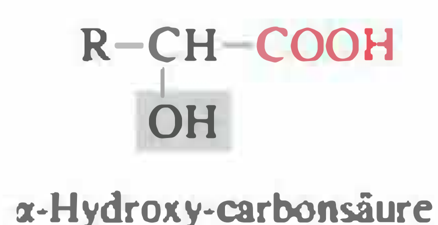
Abb. 16/1 Schematische Darstellung des Verhaltens von Natriumstearat in Wasser.

so um, dass die lipophilen Enden der Seifen in die Fettschicht hineinragen, einzelne Partikel ablösen und durch die hydrophile Oberfläche, die die Seife ausbildet, in Lösung halten. Die Fette werden *emulgiert* und mit der Seifenlösung fortgespült. Als waschaktive Substanzen (Tenside) finden heutzutage nicht nur Fettsäuresalze Verwendung, sondern auch eine Vielzahl synthetischer, organischer Verbindungen mit einem den o.g. Seifen entsprechenden amphiphilen Aufbau. Man spricht ganz allgemein von Detergenzien.

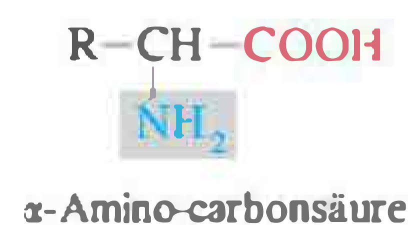
Detergenzien

16.1.4 Carbonsäuren mit zusätzlichen funktionellen Gruppen

Die Hydroxygruppe (–OH) sowie die Aminogruppe ($-NH_2$) sind die funktionellen Gruppen der Alkohole bzw. Amine (☞ Kap. 13). Kommt eine der Gruppen neben einer Carboxylgruppe vor, erhält man *bifunktionelle* Moleküle.



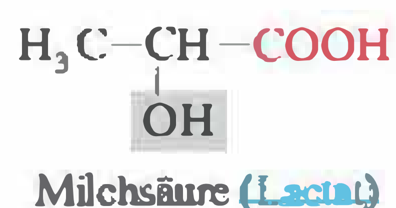
α-Hydroxy-carbonsäure



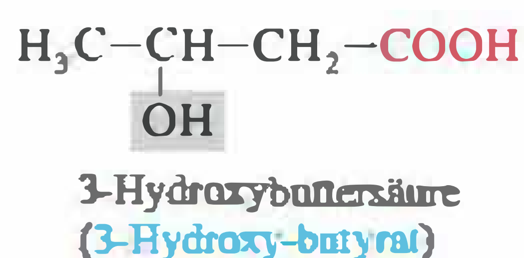
α-Amino-carbonsäure

Hydroxycarbonsäuren

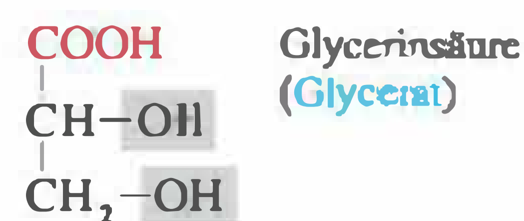
Hydroxycarbonsäuren. Während die Aminosäuren Kapitel 19 vorbehalten bleiben, besprechen wir hier die Hydroxy- und Ketocarbonsäuren. Wichtige Hydroxycarbonsäuren können Sie dem Formelschema entnehmen, dort ist neben dem Namen der Säure auch der des Anions (blau) in Klammern vermerkt. Sie erkennen dort α-Hydroxy- und β-Hydroxycarbonsäuren sowie die Glycerinsäure mit OH-Gruppen in beiden Positionen. Neben Dicarbonsäuren taucht als Tricarbonsäure die *Citronensäure* auf, die im Citratzyklus eine wichtige Rolle spielt. *Isocitronensäure* ist ein Konstitutionsisomer der Citronensäure.



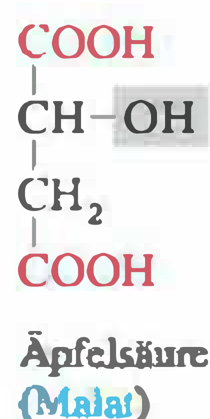
Milchsäure (Lactat)



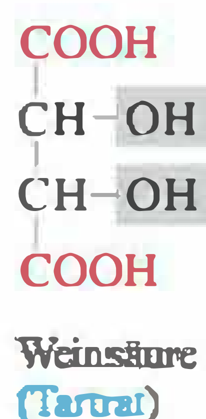
3-Hydroxybuttersäure (3-Hydroxy-butyrat)



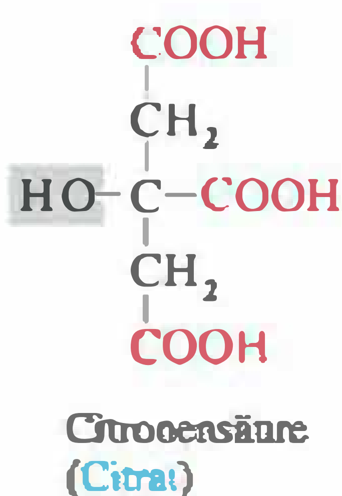
Glycerinsäure (Glycerat)



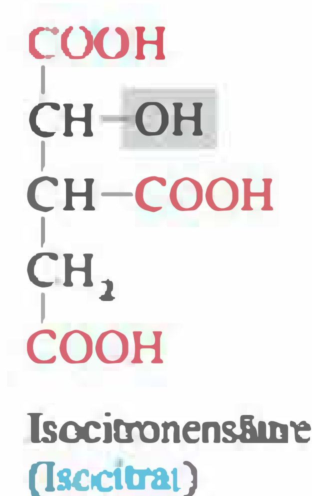
Äpfelsäure (Malat)



Weinsäure (Tartrat)



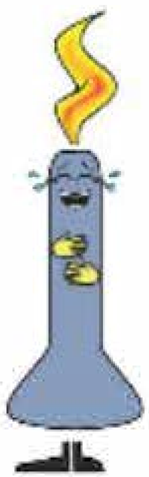
Citronensäure (Citrat)



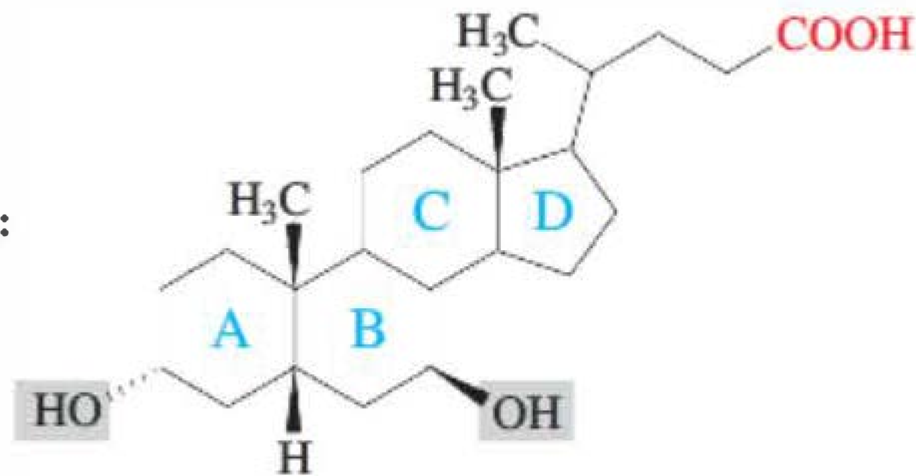
Isocitronensäure (Isocitrat)



Ursodeoxycholsäure, eine bärenstarke Gallensäure
Gallensäuren sind physiologisch wichtige C_{24}-Steroid-Carbonsäuren, die, mit Taurin ($H_2N-CH_2-CH_2-SO_3H$) oder Glycin (H_2N-CH_2-COOH) konjugiert, in Form von Salzen die verdauungsfördernden Bestandteile der Galle darstellen. Im Steroid-Gerüst sind die Ringe A/B *cis*-, alle anderen Ringe *trans*-verknüpft.



Ursodeoxycholsäure:

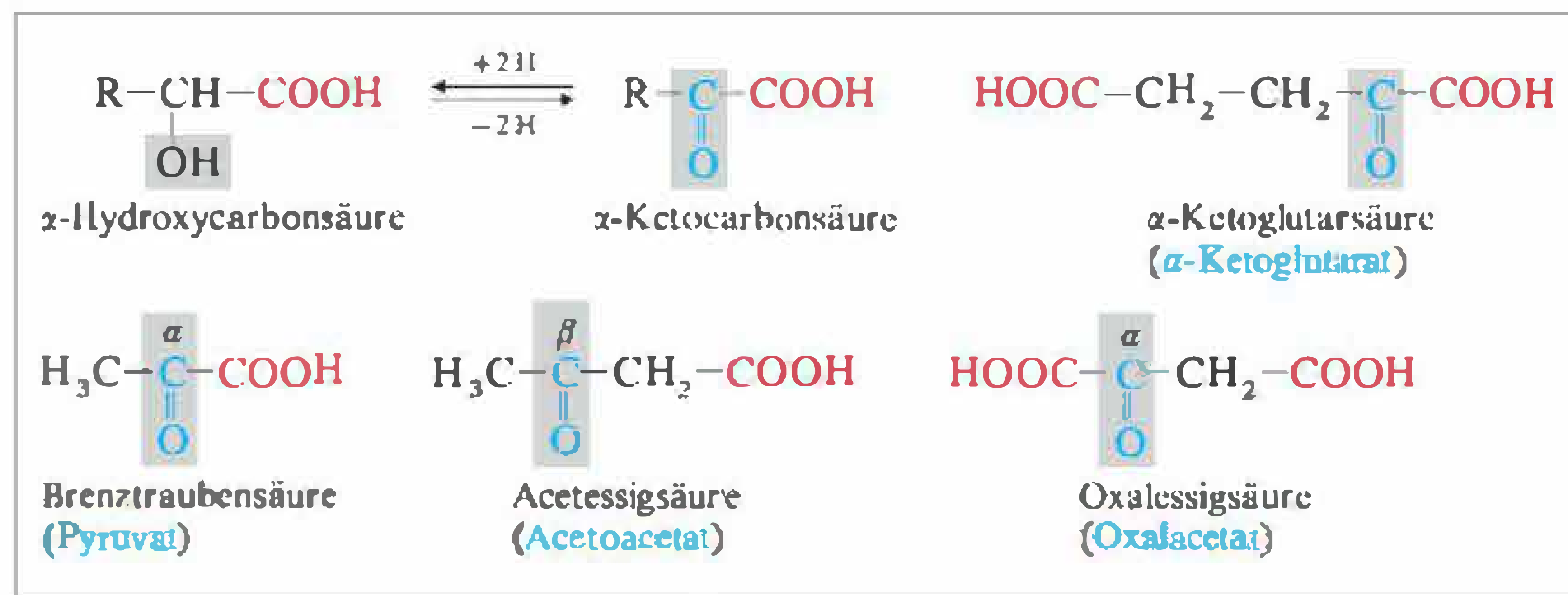


Cholsäure

Die Ursodeoxycholsäure (UDCA) kommt in der Galle des Menschen nur zu 1–5% vor, in der Bärengalle jedoch bis zu 40%. In der Traditionellen Chinesischen Medizin (TCM) wird getrocknete Bärengalle z.B. bei Leberschäden verordnet. Überprüfung der Befunde führte dazu, dass UDCA heute auch in der klinischen Medizin zum Auflösen von Cholesterin-Gallensteinen, bei Cholestase, bei primär biliärer Zirrhose oder bei chronischer Virushepatitis erfolgreich eingesetzt wird. UDCA wird dabei aus Cholsäure, dem Hauptbestandteil der Rindergalle, synthetisch hergestellt. Es gibt erste Hinweise, dass Tauroursodeoxycholsäure (TUDCA) als nicht toxische Verbindung bei der Behandlung neurologischer Erkrankungen (z. B. Parkinson oder Alzheimer) helfen könnte.

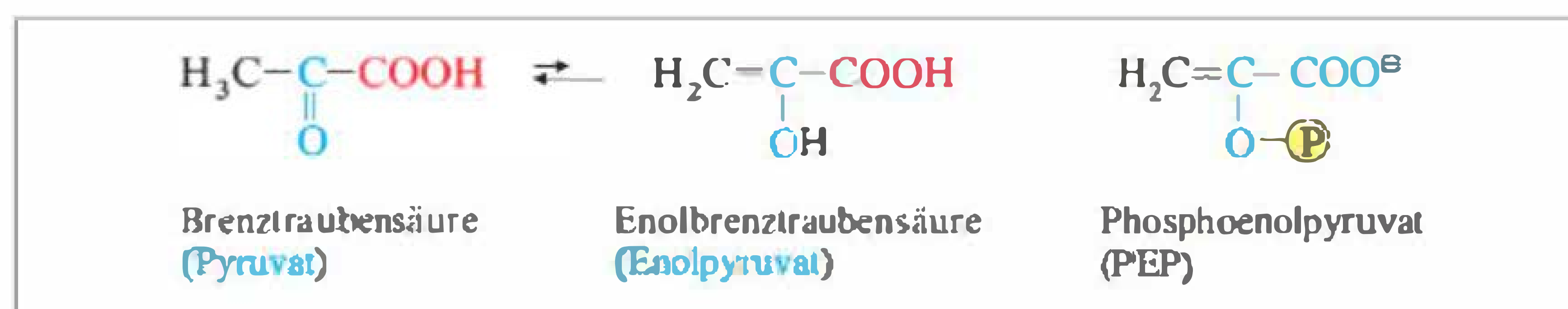
Ketocarbonsäure

Ketocarbonsäuren. Die sekundäre Hydroxygruppe der Hydroxycarbonsäuren kann, wie bei den sekundären Alkoholen beschrieben, zu einer Ketogruppe oxidiert (= dehydriert) werden. Je nach Stellung der OH-Gruppe in der Kette erhält man α- oder β-Ketocarbonsäuren. Die Oxidation ist natürlich umkehrbar. Hydroxy- und Ketocarbonsäuren sind Partner bei Redoxreaktionen in der Zelle.



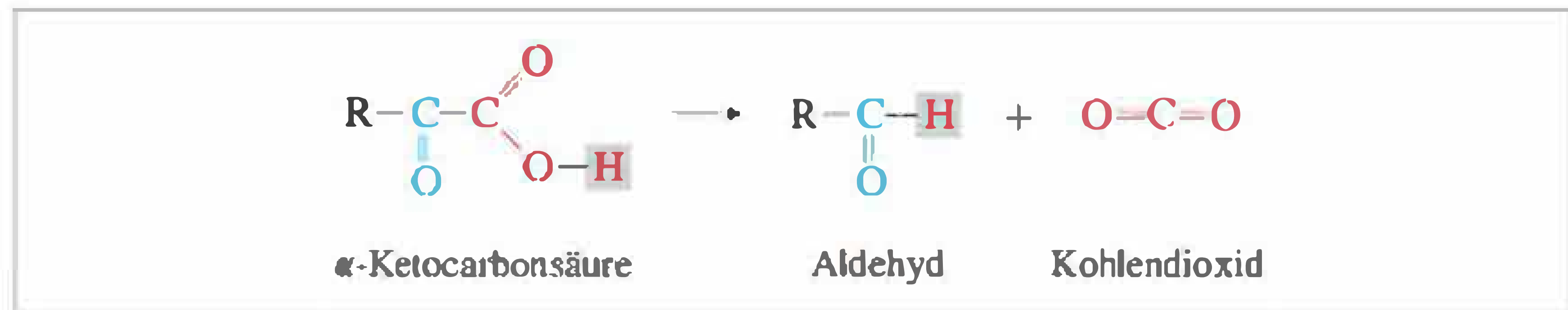
Zwei Eigenschaften der Ketocarbonsäuren sind für die Biochemie wichtig:

1. Wenn zur Carbonylgruppe des Ketons α-ständige H-Atome vorhanden sind, stellt sich ein *Keto-Enol-Gleichgewicht* ein (☞ Kap. 14.4). Im Phosphoenolpyruvat (PEP) z.B. ist das energiereichere Enol-Tautomer der Brenztraubensäure durch die Ausbildung eines Phosphorsäure-Enolesters (Ⓟ steht für den Phosphorsäurerest) stabilisiert worden. PEP wird dadurch zu einer energiereichen Verbindung und kann den Phosphorsäurerest im Stoffwechsel auf andere Verbindungen übertragen (☞ Kap. 14.4 und 17.4).

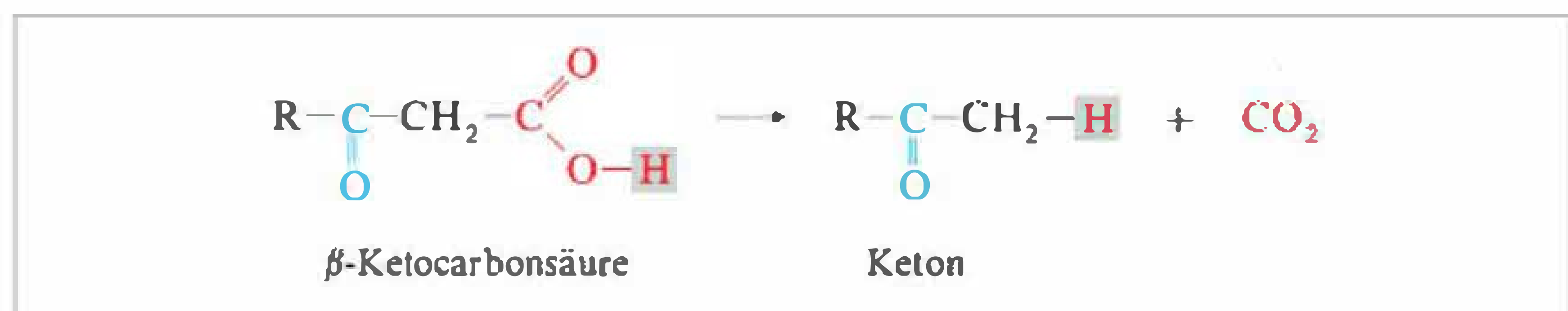


Decarboxylierung

2. Die Carboxylgruppe kann unter Abgabe von CO_2 aus einer Ketocarbonsäure entfernt werden. Die Decarboxylierung ist die Schlüsselreaktion, um beim Abbau von Nahrungsstoffen CO_2 freizusetzen. Formal läuft die Reaktion so, dass die C–C-Bindung zwischen der Carboxylgruppe und dem α-C-Atom gespalten wird und das Proton der Carboxylgruppe den Platz einnimmt, den die Carboxylgruppe innehatte. Aus α-Ketocarbonsäuren entstehen bei der Decarboxylierung Aldehyde, der dort gebundene Wasserstoff ist allerdings nicht mehr acide.

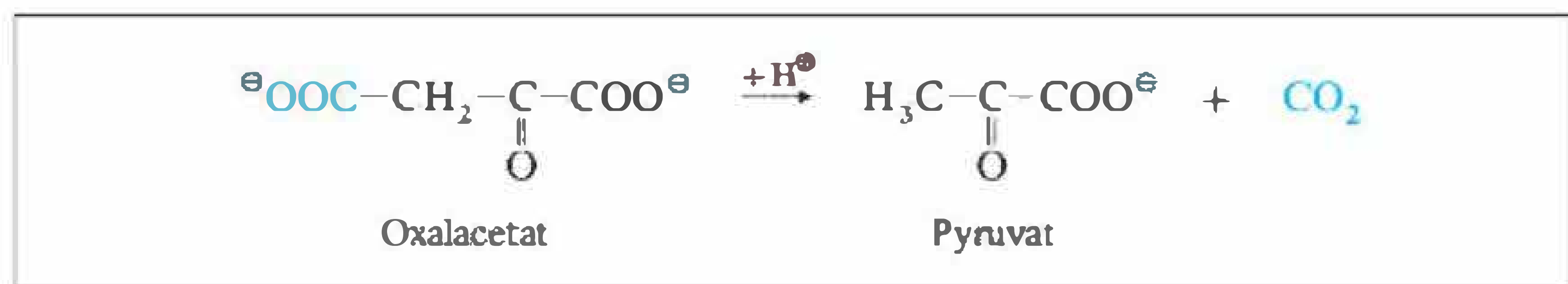


Aus β-Ketocarbonsäuren, deren Decarboxylierung leichter erfolgt, bilden sich Ketone.



16

Beim Oxalacetat stehen zwei Carboxylgruppen für die Decarboxylierung zur Auswahl. Nur die zum Pyruvat führende Reaktion ist biochemisch wichtig, sie ist energetisch begünstigt.

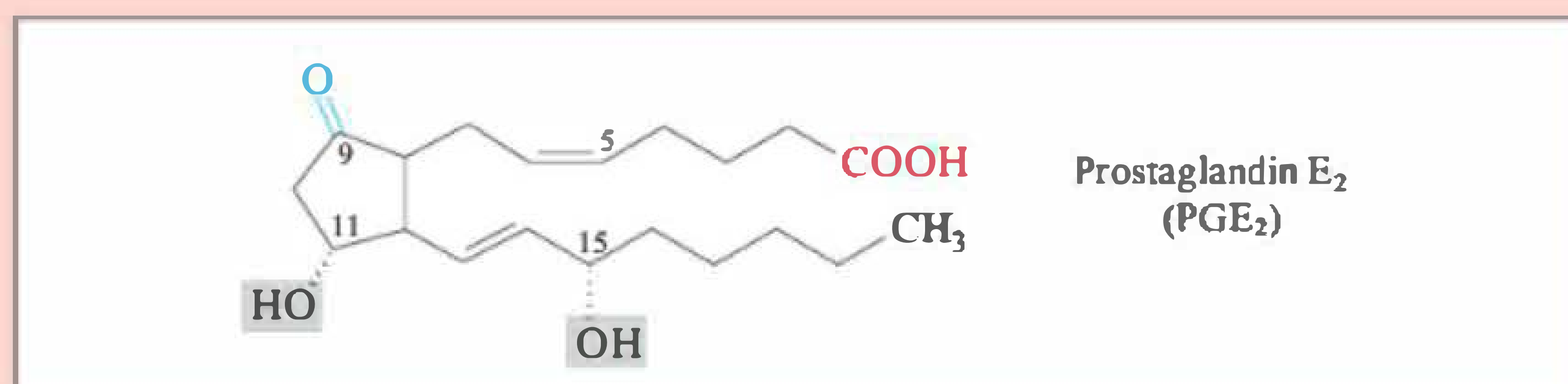


Prostaglandine



Prostaglandine sind Gewebshormone

Prostaglandine (z.B. Prostaglandin E_2, PGE_2) sind C_{20}-Carbonsäuren, die sich u. a. in der Zahl und in der Position der Sauerstoffatome in den Ketten und am Ring unterscheiden. Sie entstehen im Körper aus *Arachidonsäure* (20:4), einer vierfach ungesättigten Fettsäure mit 20 C-Atomen. Substanzen, die sich von ihr ableiten, bezeichnet man als *Eicosanoide* (griech. *eikosi* = zwanzig).



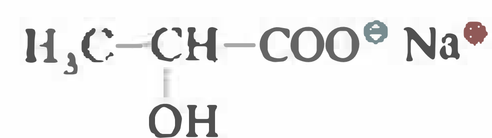
Die Prostaglandine wurden ursprünglich im Sekret der Prostata gefunden, kommen jedoch in allen Organen und Geweben vor. Sie sind z. B. an Schmerz- und Entzündungsprozessen beteiligt, haben Effekte auf die Säure- und Schleimproduktion des Magens und können Uteruskontraktionen auslösen (Geburtseinleitung, Schwangerschaftsabbruch). Arzneistoffe auf Prostaglandinbasis sind in der Anwendung.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
Carboxylgruppe – Carboxylat – Carbonsäuren – induktiver Effekt – hydrophob, hydrophil – amphiphil (amphipathisch) – Dimerisierung – Acidität – Seifen – Mizellen – Hydroxycarbonsäure – Ketocarbonsäure – Decarboxylierung.

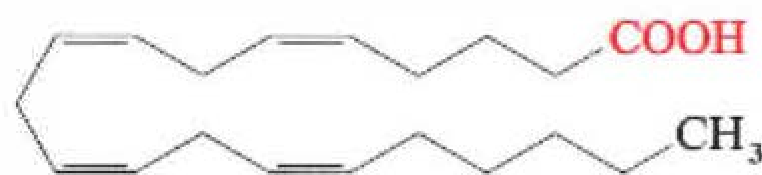
Aufgaben

1. Geben Sie Formeln und Namen der *Monocarbonsäuren* bis C_4 und der *Dicarbonsäuren* C_2 bis C_5 an!
2. Welche Struktur haben 2,4-Dihydroxy-3,3-dimethylbuttersäure und 3,5-Dihydroxy-3-methyl-pentansäure (= Mevalonsäure)?
3. Warum siedet *Essigsäure* höher als Ethanol?
4. Löst sich *Bernsteinsäure* besser oder schlechter in Wasser als Buttersäure? Begründen Sie Ihre Antwort!
5. Warum ist *Trifluoressigsäure* acider als Essigsäure?
6. Welchen Namen haben folgende Verbindungen?





7. Warum ist der pK_{s1}-Wert der Oxalsäure kleiner als der der Bernsteinsäure?
8. Was passiert, wenn Sie *Benzoesäure* mit wässriger Ammoniaklösung versetzen? Reaktionsgleichung angeben!
9. *Ölsäure*, $C_{17}H_{33}COOH$, ist eine einfach ungesättigte Fettsäure (18:1). Sie unterscheidet sich von der Stearinsäure (18:0) durch eine *cis*-Doppelbindung zwischen C-9 und C-10 der Kette. Geben Sie die Struktur an!
10. *Arachidonsäure* (20:4) ist im menschlichen Körper Vorläufer für viele wichtige Signal- und Wirkstoffe (Prostaglandine, Thromboxane, Leukotriene).



Arachidonsäure (Eicosatetraensäure)

Wie viele C-Atome enthält die Verbindung? In welcher Position der Kette stehen die Doppelbindungen und wie sind sie konfiguriert? Sind die Doppelbindungen konjugiert?

11. Was entsteht bei der Decarboxylierung von Brenztraubensäure?
12. Warum wird die Oberflächenspannung des Wassers durch Zugabe einer Seife erniedrigt?
13. Bezeichnen Sie alle funktionellen Gruppen von Prostaglandin E_2!

16.2 Carbonsäurederivate

16.2.1 Allgemeines

Die Carbonsäuren sind der Stamm einer großen Familie von Verbindungen, die entstehen, wenn die OH-Gruppe der Carboxylgruppe durch andere polare Reste ersetzt wird (Abb. 16/2). Dadurch ändern sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu den Carbonsäuren z. T. dramatisch. Man bezeichnet die im Schema abgebildeten Abkömmlinge der Carbonsäuren als Carbonsäurederivate, weil sie sich bei der Reaktion mit Wasser (Hydrolyse) wieder in die zugehörige Carbonsäure rückverwandeln lassen. Der

Acylrest

R-CO-Rest in einem Carbonsäurederivat wird als Acylrest bezeichnet, von der Essigsäure ausgehend, ist das der Acetylrest (CH_3CO-Rest). Trotz der unterschiedlichen Substituenten reagieren alle Carbonsäurederivate in ähnlicher Weise.

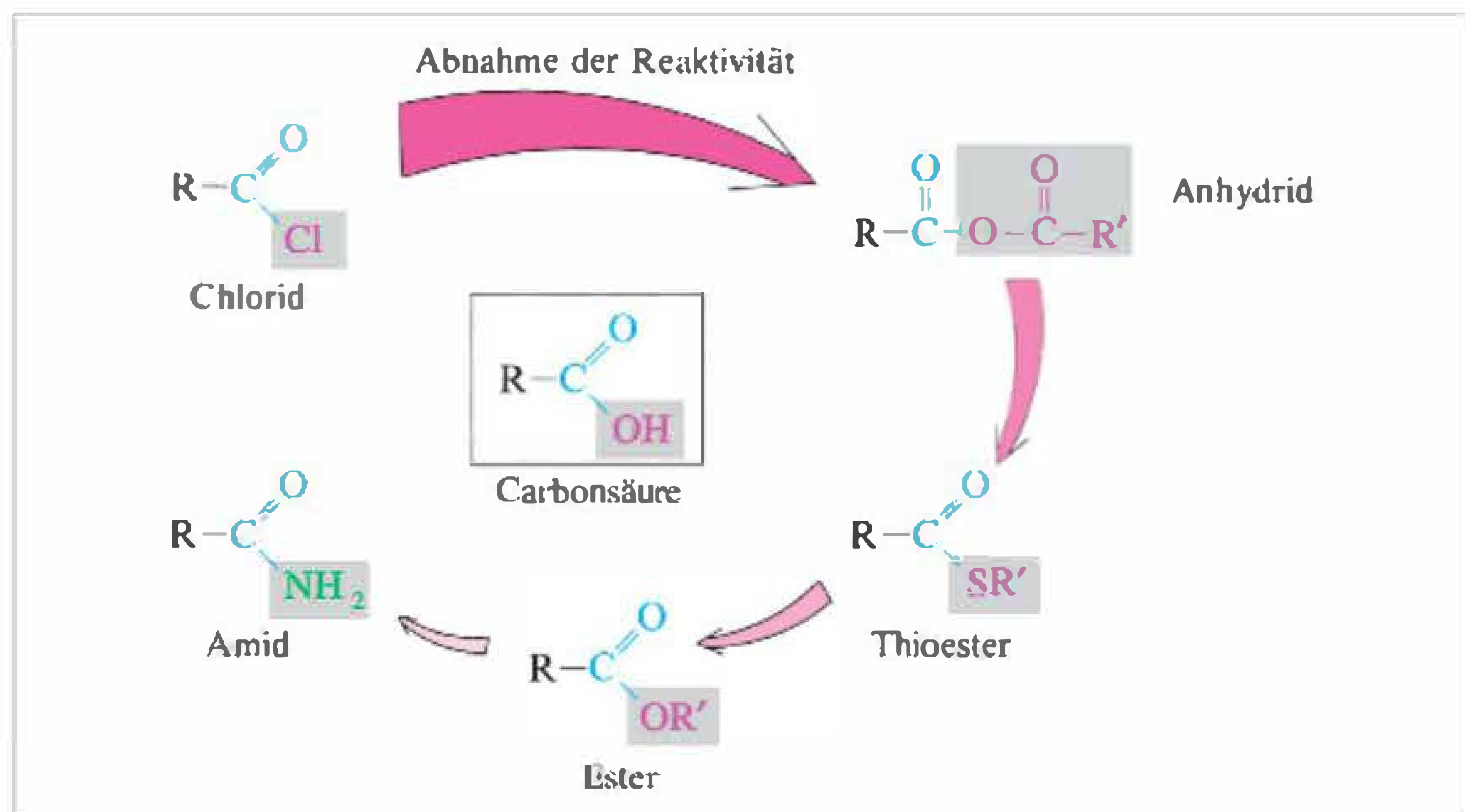
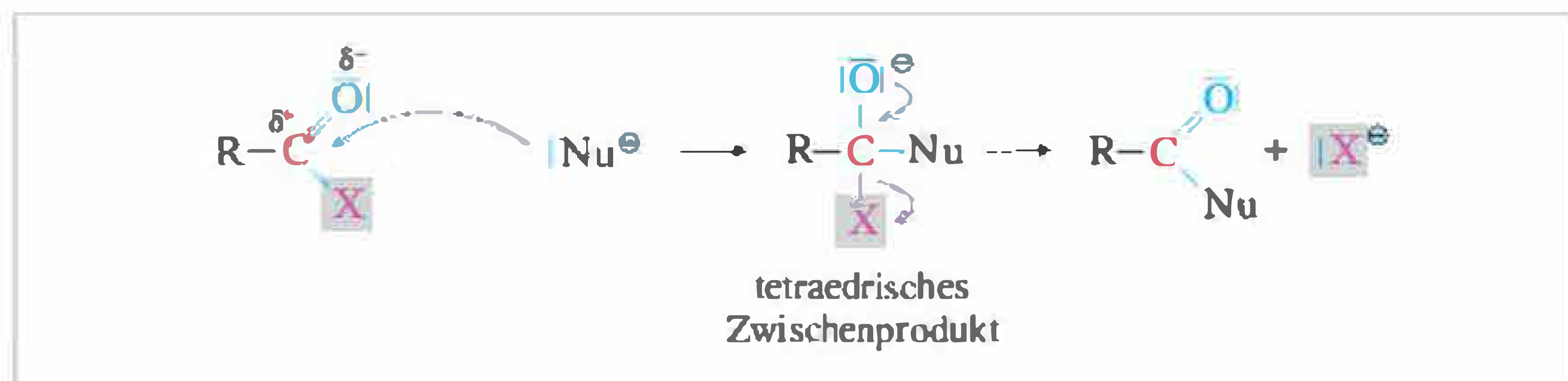


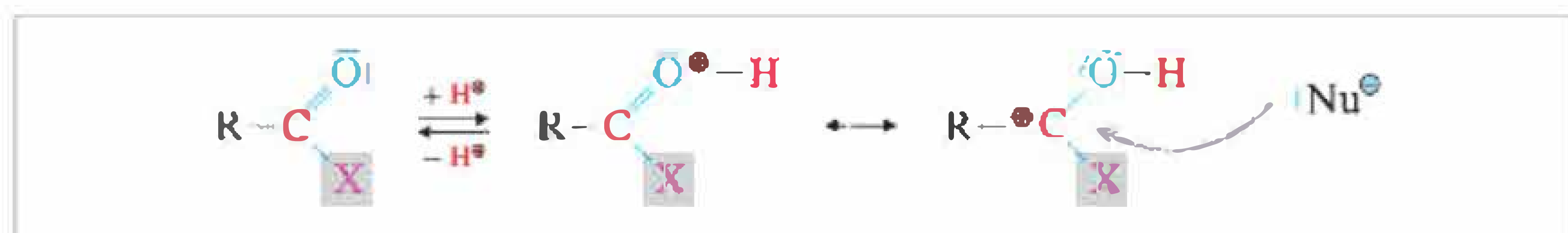
Abb. 16/2 Abnahme der Reaktivität der Carbonylgruppe (blau markiert) verschiedener Carbonsäurederivate gegenüber Nucleophilen. Die Reste R, R' können gleich oder verschieden sein.

nucleophile Acylsubstitution

1. **Reaktivität gegenüber Nucleophilen.** Ein *Nucleophil* greift das positiv polarisierte Carbonyl-C-Atom (hier rot markiert) unter Bildung eines tetraedrischen Zwischenproduktes an, das dann weiterreagieren kann. Die Reaktivität des Carbonyl-C-Atoms gegenüber Nucleophilen nimmt, ausgehend vom Chlorid, im Uhrzeigersinn des Schemas (Abb. 16/2) ab, also Chlorid > Anhydrid > Thioester > Ester > Amid. Das Carboxylat-Ion (R-COO$^{\ominus}$) ist keinem derartigen Angriff mehr zugänglich. Mechanistisch erfolgt eine **nucleophile Acylsubstitution.** Alle Säurederivate reagieren nach dem gleichen Reaktionsmechanismus. Die tetraedrische Zwischenstufe stößt dabei die jeweils schwächere Base ab.



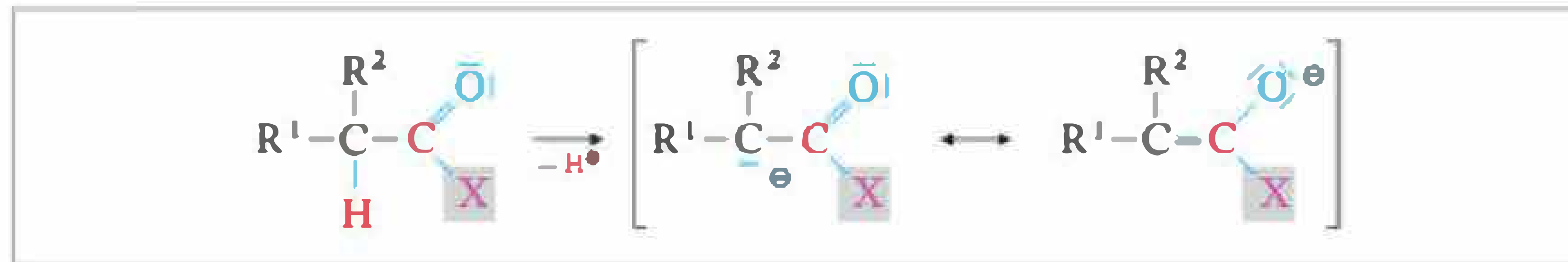
2. **Säurekatalyse.** Starke Säuren protonieren das Carbonyl-O-Atom, der Angriff eines ungeladenen Nucleophils auf das Carbonyl-C-Atom wird dadurch erleichtert. Auch hier entsteht ein tetraedrisches Zwischenprodukt, das weiterreagieren kann.



! Durch Säurekatalyse wird die Reaktivität der Carbonylgruppe erhöht, ein Nucleophil kann das Carbonyl-C-Atom leichter angreifen.

Enolat

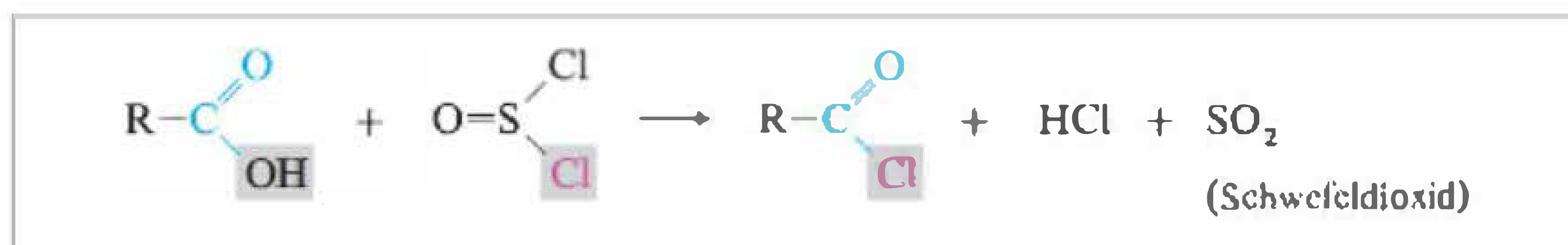
3. **Enolat-Bildung.** Starke Basen entfernen ein α-ständiges H-Atom, es entsteht ein Enolat-System (☞ Kap. 14.8). Damit wird das Carbonsäurederivat selbst zum *Nucleophil* und reagiert mit elektrophilen Partnern z.B. am α-C-Atom.



Alle drei Schritte, die am Anfang einer Reaktion stehen können, haben wir schon bei den Aldehyden und Ketonen kennen gelernt. Die Reaktivität an der Carbonylgruppe gegenüber Nucleophilen ist beim Aldehyd größer als beim Keton. Beide stehen mit ihrer Carbonylreaktivität in Abbildung 16/2 zwischen Anhydrid und Thioester. Der Unterschied im Reaktionsverhalten liegt darin, dass die negativ polarisierten Reste X der Carbonsäurederivate gute *Abgangsgruppen* sind und den Acylrest verlassen können, während Wasserstoff (Aldehyd) bzw. Alkyl-/Arylreste (Keton) dies nicht tun.

16.2.2 Carbonsäurechloride

Herstellung. Bei der Umsetzung einer Carbonsäure mit anorganischen *Chlorierungsmitteln* wie z. B. Thionylchlorid ($SOCl_2$) entsteht ein Carbonsäurechlorid. Die Nebenprodukte bei dieser Reaktion sind Gase und entweichen aus der Reaktionslösung, so dass gemäß dem Prinzip des kleinsten Zwanges (☞ Kap. 6.5.3) eine vollständige Umsetzung erzielt werden kann.

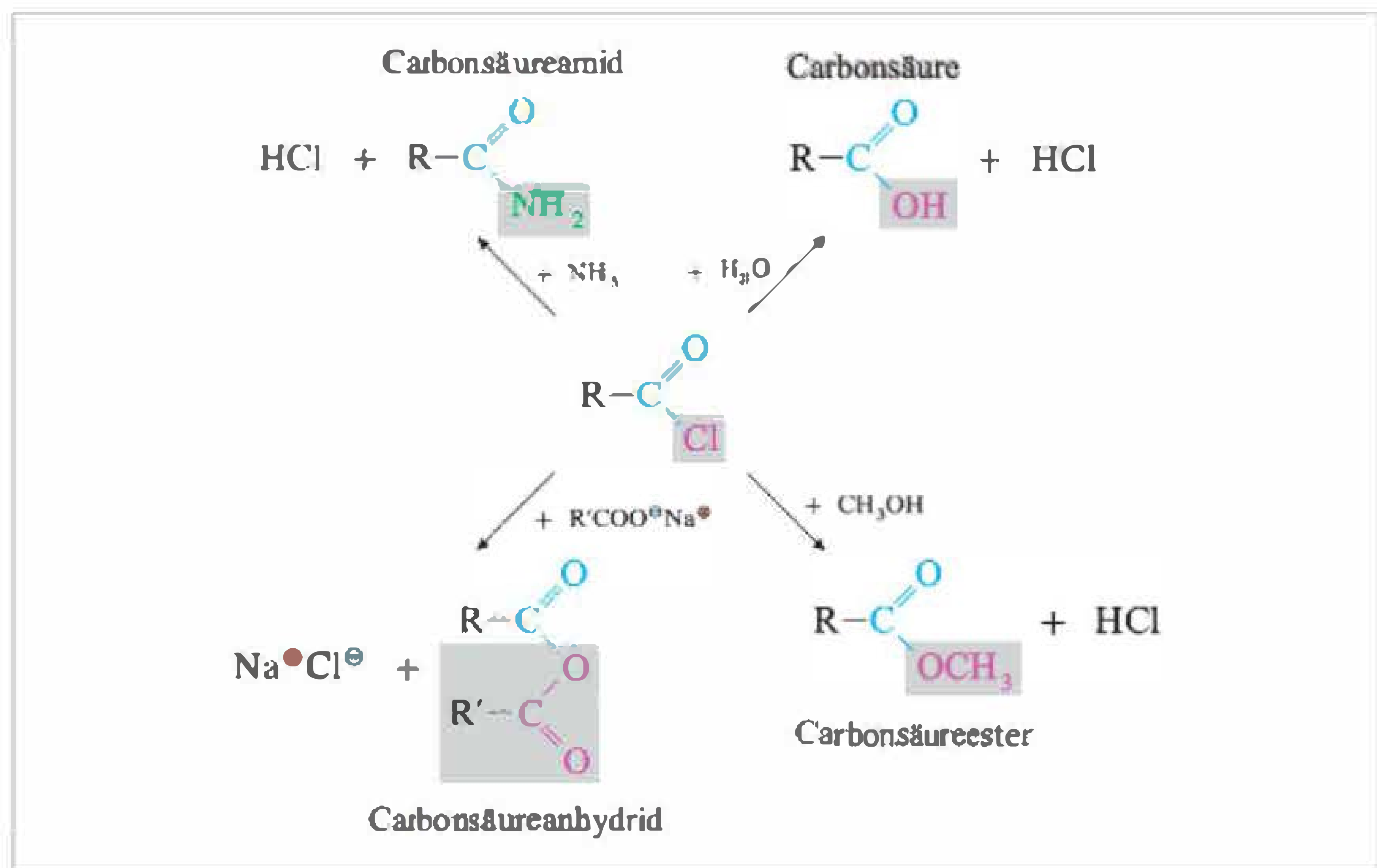


Aus Essigsäure erhält man Acetylchlorid, aus Benzoesäure Benzoylchlorid, aus Oxalsäure Oxalylchlorid. Bei der systematischen Bezeichnung wird z. B. aus Hexansäure Hexanoylchlorid (allgemein: *Alkanoylchlorid*).



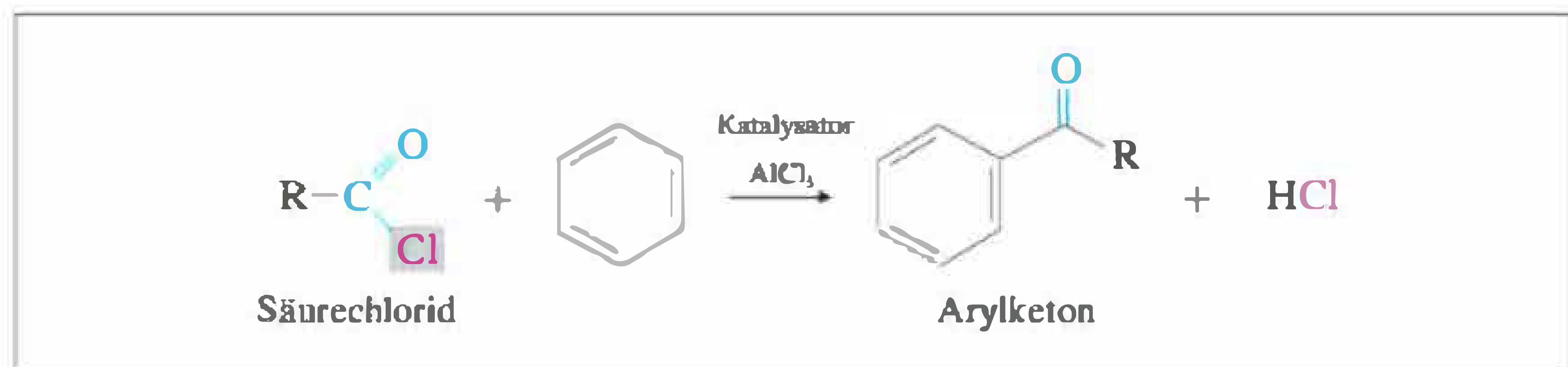
Carbonsäurechloride

Reaktivität. *Carbonsäurechloride* riechen stechend und reizen zu Tränen. Sie reagieren sehr leicht z. T. in heftiger Reaktion mit unterschiedlichen Nucleophilen: Mit Wasser entsteht eine *Carbonsäure* (Hydrolyse), mit Alkoholen ein *Carbonsäureester* (Alkoholyse), mit Ammoniak oder Aminen ein *Carbonsäureamid* (Aminolyse) und mit Salzen von Carbonsäuren (Carboxylat-Ionen) ein *Carbonsäureanhydrid*. Die Reaktivität beruht auf der hohen Elektronegativität des Chloratoms, wodurch das Carbonyl-C-Atom extrem elektrophil wird. Außerdem ist das Chloratom eine gute Abgangsgruppe (Abspaltung als $Cl^{\ominus}$). Da Säurechloride mit vielen Nucleophilen reagieren, sind sie unentbehrliche Zwischenprodukte bei der Synthese organischer Verbindungen.



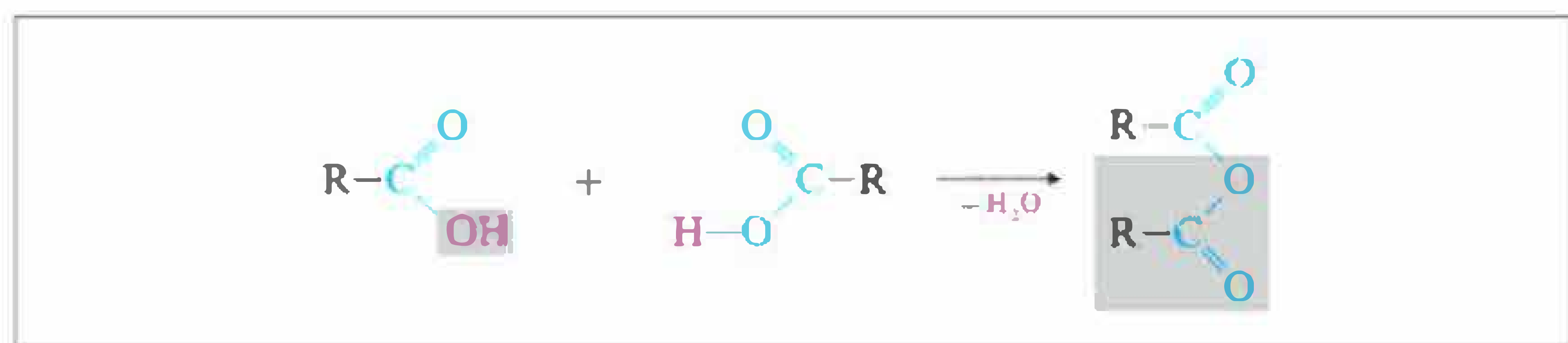
16

Säurechloride können auch mit Aromaten reagieren, und zwar im Zuge einer elektrophilen Substitution (☞ Kap. 11.7.2). Das Carbonyl-C-Atom wird durch den Katalysator $AlCl_3$, eine Lewis-Säure, so stark positiv polarisiert, dass Benzol mit einem π-Elektronenpaar nucleophil angreifen kann. Das Intermediat verliert ein Proton, so dass am Ende ein Arylketon und HCl entstehen.

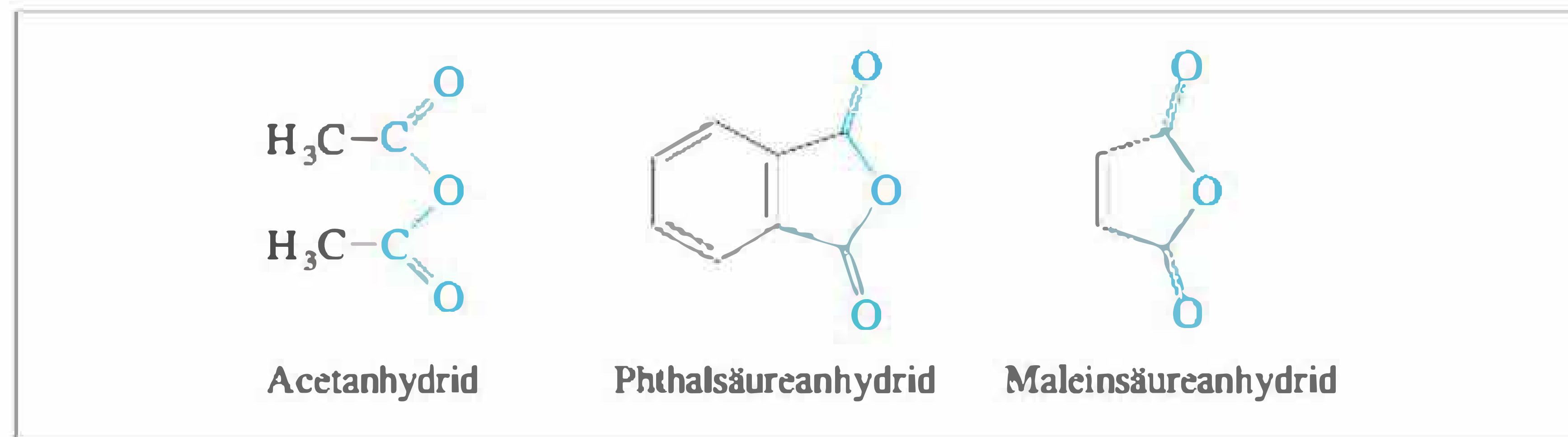


16.2.3 Carbonsäureanhydride

Herstellung. Aus Carbonsäuren entstehen formal unter Wasserabspaltung *Carbonsäureanhydride*.



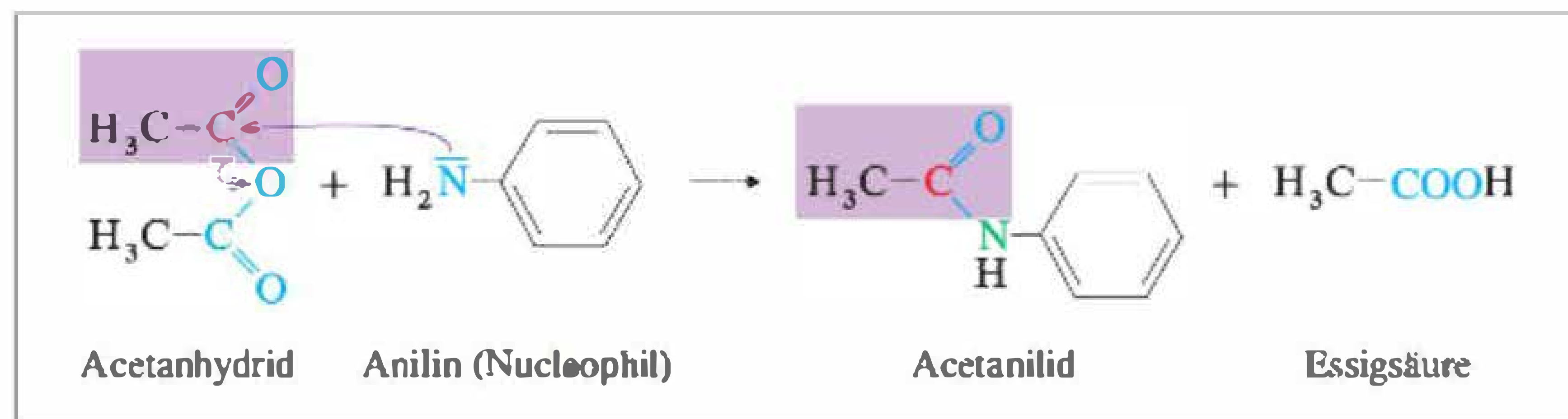
Bei der Synthese aus Säurechlorid und Natriumsalz einer Carbonsäure können symmetrische und gemischte Anhydride gewonnen werden (☛ Kap. 16.2.2). Ausgehend von Dicarbonsäuren, kann die O-Brücke zwischen zwei Acylgruppen auch intramolekular gebildet werden, wobei bevorzugt 5- oder 6-gliedrige Ringe entstehen.



Acetanhydrid Phthalsäureanhydrid Maleinsäureanhydrid

Acetanhydrid

Reaktivität. *Carbonsäureanhydride* sind ebenfalls sehr reaktiv. Sie reagieren mit Wasser zurück zu den Carbonsäuren, mit Aminen und Alkoholen zu den entsprechenden Amiden bzw. Estern, wobei immer nur die eine Hälfte des Moleküls an das Reagenz bindet, während die andere Hälfte als Carbonsäure frei wird. Spuren von Schwefelsäure katalysieren die Reaktion. Mit Acetanhydrid kann man einen *Acetylrest* ($CH_3CO^{\oplus}$) auf OH- oder NH_2-Gruppen übertragen. Hier ist Acetat ($CH_3COO^{\ominus}$) die Abgangsgruppe, mit einem Proton aus dem Amin bzw. Alkohol entsteht Essigsäure.

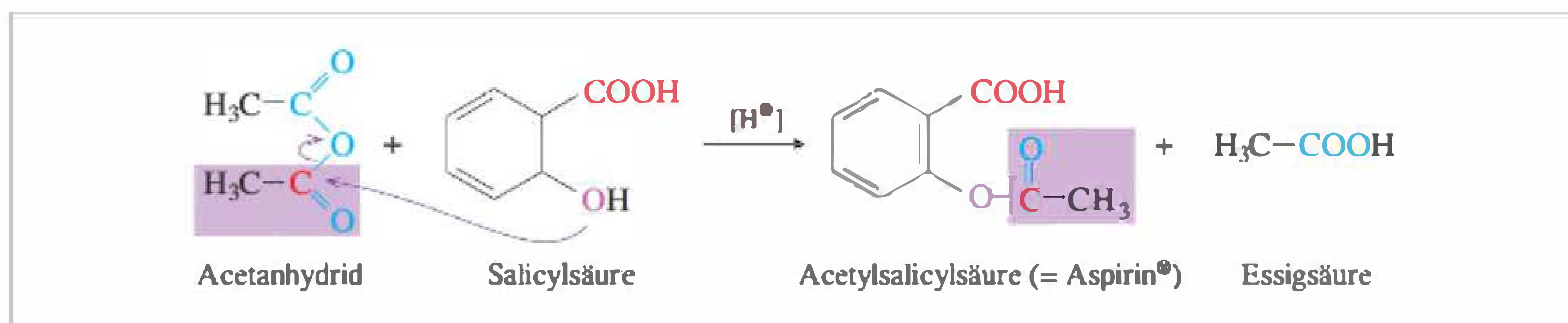


Acetanhydrid Anilin (Nucleophil) Acetanilid Essigsäure

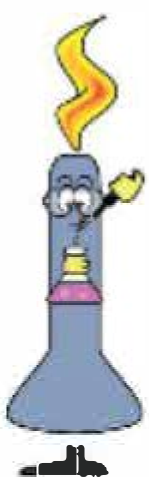
16

Acetylsalicylsäure

Acetylsalicylsäure (ASS) wird aus der aromatischen Hydroxycarbonsäure *Salicylsäure* nnd *Acetanhydrid* hergestellt. Hierbei reagiert das Phenol-OH als Nucleophil und übernimmt den Acetylrest. ASS ist somit Carbonsäure und Carbonsäureester zugleich.



Acetanhydrid Salicylsäure Acetylsalicylsäure (= Aspirin®) Essigsäure





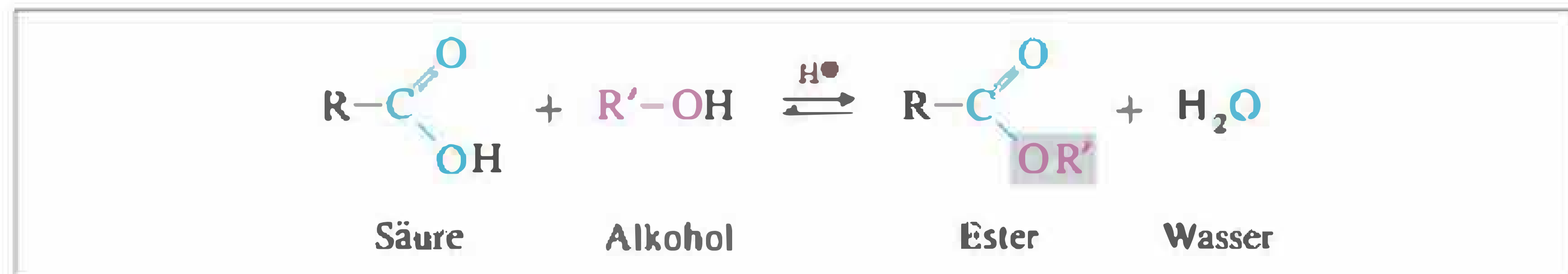
Aspirin® ist schon über 100 Jahre alt

Schon *Hippokrates* wusste, dass Präparate der Weidenrinde fiebersenkend (antipyretisch) und schmerzlindernd (analgetisch) wirken. Aus dem *Salicin* der Weidenrinde lässt sich Salicylsäure gewinnen, die entsprechend wirkt, aber die Magen- und Darmschleimhaut stark schädigen kann. Mit der 1899 vollsynthetisch gewonnenen Acetylsalicylsäure (ASS) wurden die Wirkung und die lokale Verträglichkeit verbessert. Heute werden etwa 40000 t ASS jährlich benötigt.

Aspirin® hilft in Tagesdosen von 1 – 3 g bei Schmerzen, Entzündungen und Fieber aller Art. Später entdeckte man, dass an den genannten Körperreaktionen die *Prostaglandine* (☞ Kap. 16.1.4) beteiligt sind und ASS deren Biosynthese hemmt. Der Wirkort ist das Enzym *Cyclooxygenase* (COX), das zugleich auch die Bildung des Botenstoffs *Thromboxan* ermöglicht. Thromboxan fördert die *Thrombozytenaggregation* im Blut, d. h., ASS hemmt diese Aggregation und dient in Tagesdosen von 30 – 100 mg der *Herzinfarktprophylaxe*. Jüngst wurde gezeigt, dass ASS bei Darmkrebspatienten, die eine Mutation am Gen für die PI3-Kinase aufweisen, eine signifikant bessere Prognose haben.

16.2.4 Carbonsäureester

Herstellung. Durch *Alkoholyse* der reaktiven Säurechloride oder Säureanhydride kann man, wie bereits erwähnt, Carbonsäureester gewinnen. Sie bilden sich jedoch auch direkt aus Carbonsäure und Alkohol gemäß folgender Gleichung:



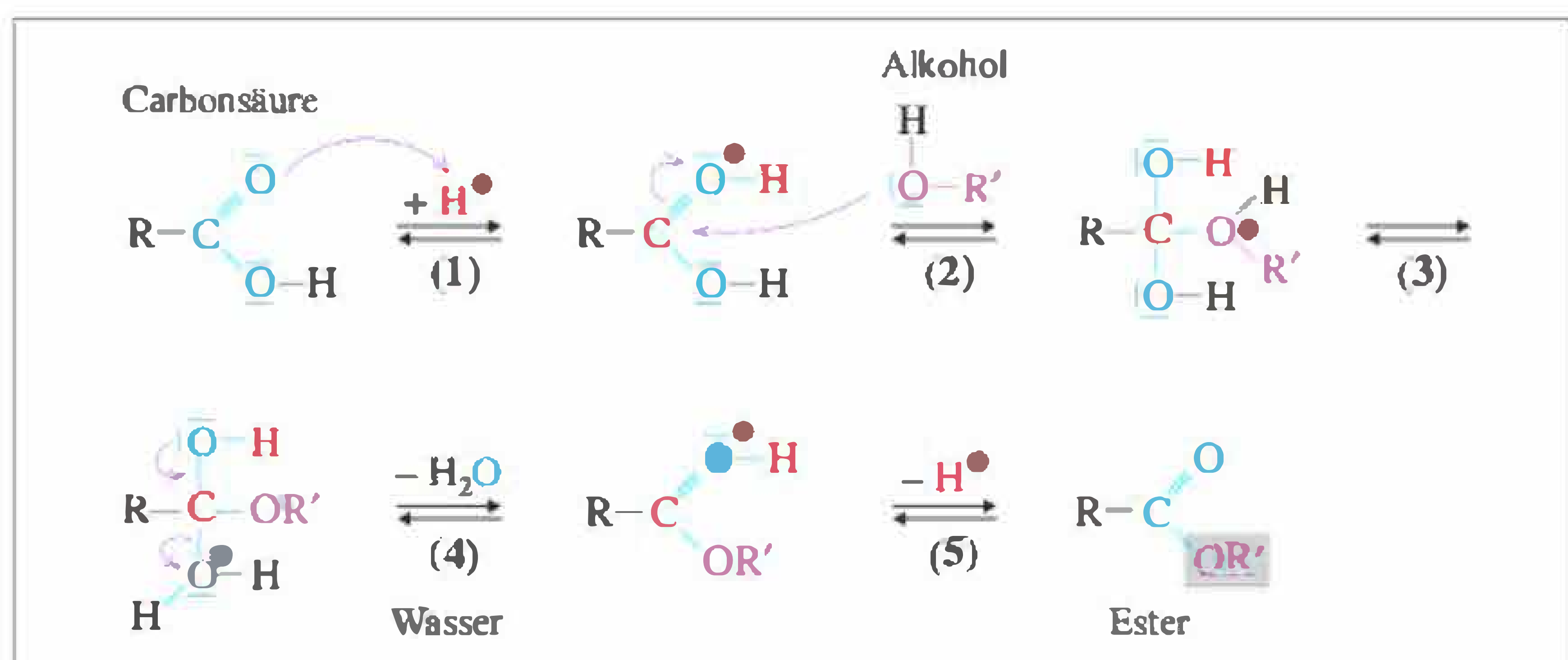
Diese Reaktion läuft nur sehr langsam ab und führt zu einem Gleichgewicht. Zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung verwendet man eine starke Säure (HCl, H_2SO_4) als Katalysator und erhitzt das Reaktionsgemisch. Die Gleichgewichtslage, ausgedrückt durch die Gleichgewichtskonstante *K*, ändert sich dabei *nicht* (☞ Kap. 12.3). Die *Ausbeute an Ester* lässt sich jedoch erhöhen, wenn das bei der Reaktion gebildete Wasser gebunden oder abdestilliert wird. Umgekehrt nutzt man diese säurekatalysierte Reaktion nicht nur für die Esterbildung *(Hinreaktion)*, sondern auch zur Esterhydrolyse *(Rückreaktion)*. Mit einem Überschuss an Wasser hydrolysiert ein Ester säurekatalysiert zur Säure und zum Alkohol. Auch Enzyme können Ester hydrolysieren, man bezeichnet sie als *Esterasen*.

Esterbildung
Esterhydrolyse

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (MWG) auf die Esterbildung	$\frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Säure}] \cdot [\text{Alkohol}]} = K$

Mechanismus der Reaktion. Der Mechanismus der säurekatalysierten Veresterung führt über mehrere Zwischenstufen, die z. T. nur sehr kurzlebig sind. Alle Reaktionsschritte sind *reversibel*. Wir betrachten im Folgenden nur die Hinreaktion:





(1) Das Carbonyl-O-Atom der Carbonsäure ist am stärksten basisch, es wird von der Katalysatorsäure protoniert.
(2) Der Alkohol greift das nunmehr stark positiv polarisierte Carbonyl-C-Atom nucleophil an. Die π-Elektronen verschieben sich zum Carbonyl-O-Atom, es entsteht ein *tetraedrisches* Zwischenprodukt.
(3) Ein Proton wird vom Alkohol-O-Atom auf das O-Atom der Carboxyl-OH-Gruppe verlagert.
(4) Der positiv geladene Wasserrest (Oxonium-Ion) ist eine gute Abgangsgruppe und wird unter Mitnahme des bindenden Elektronenpaares als Wasser abgespalten. Die Carbonyl-Doppelbindung bildet sich zurück.
(5) Das protonierte Carbonyl-O-Atom verliert sein Proton. Der entstehende Carbonsäureester ist neutral.

Aus der genauen Beschreibung der Hinreaktion lässt sich dreierlei erkennen:

a) Der Katalysator $H^{\oplus}$ wird nicht verbraucht und nicht verändert, was für einen Katalysator typisch ist.
b) Das O-Atom des gebildeten Wassers stammt aus der Carboxylgruppe der Carbonsäure.
c) Der Gesamtreaktion liegt eine nucleophile Acylsubstitution zugrunde, die über ein *tetraedrisches* Zwischenprodukt läuft. Letztendlich ist die OH-Gruppe der Carbonsäure durch die OR-Gruppe des Alkohols substituiert worden.

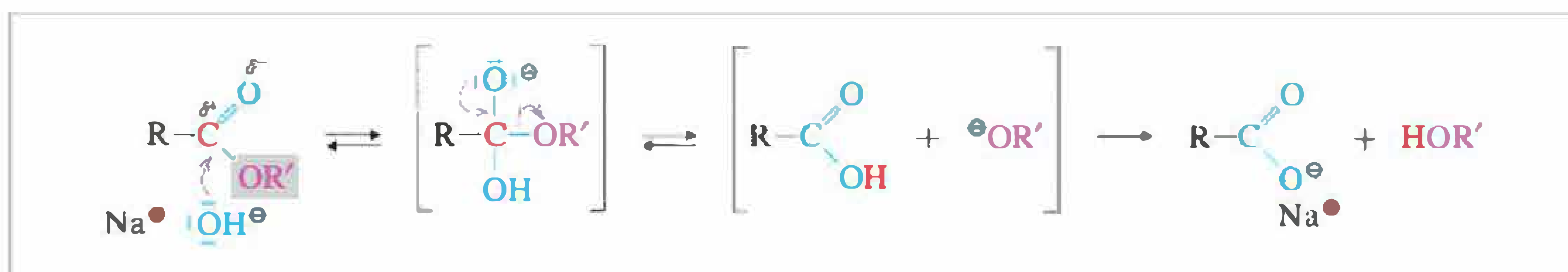
Carbonsäureester

Beispiele. Der einfachste Ester, gebildet aus Ameisensäure und Methanol, heißt *Ameisensäuremethylester* (= Methylformiat, Methylmethanoat). Aus Essigsäure und Ethanol entsteht *Essigsäureethylester* (= Ethylacetat, Ethylethanoat). Estergruppen fehlt die Möglichkeit, untereinander Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Daher sind Ethylester niederer Carbonsäuren flüchtiger als die freien Säuren. Die Ethylester riechen angenehm fruchtig, Buttersäureethylester z. B. nach Ananas. Auch bilden sie sich z. B. beim Lagern des Weins aus den enthaltenen Säuren und tragen zur Aromaverbesserung bei.

Esterverseifung

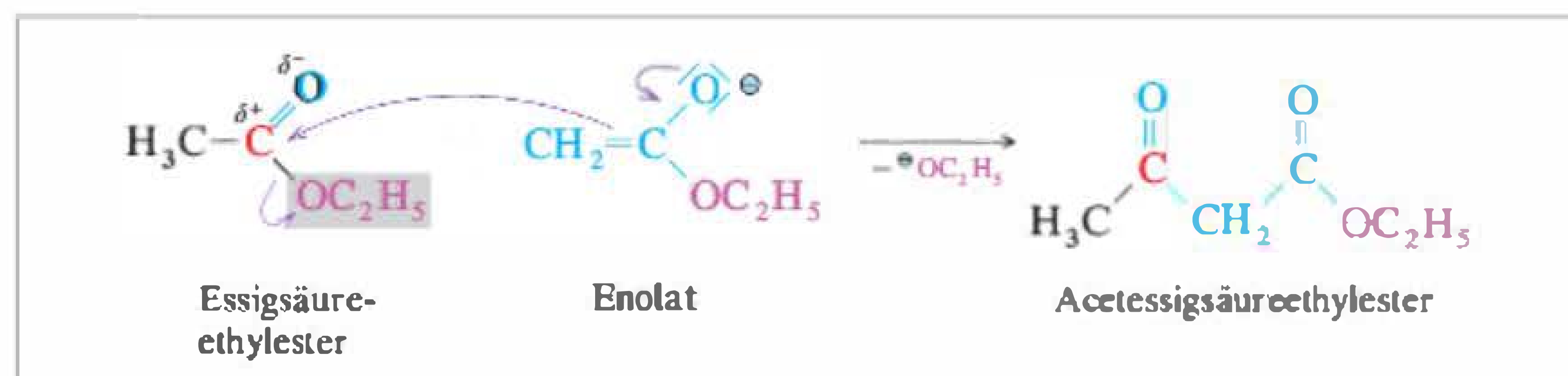
Basenvermittelte Esterspaltung. *Irreversibel* und damit quantitativ werden Carbonsäureester von wässrigem Natriumhydroxid gespalten (alkalische Esterhydrolyse, Esterverseifung). Das $OH^{\ominus}$-Ion ist ein starkes Nucleophil. Es greift das Ester-Carbonyl-C-Atom an und bildet ein tetraedrisches Zwischenprodukt, aus dem das *Alkoholat-Ion* verdrängt wird (nucleophile Acylsubstitution). Bis hierhin ist die Reaktion reversibel. Das Alkoholat-Ion deprotoniert jedoch als starke Base sofort die gebildete Carboxylgruppe. Als Reaktionsprodukte entstehen das *Natriumsalz der Carbonsäure* und der *Alkohol*. Diese können nicht miteinander reagieren, weil das Carboxylat-Ion dem schwach nucleophilen Alkohol keinen Angriffspunkt bietet. Deshalb ist diese Reaktion nicht umkehrbar (irreversibel).

! Bei der alkalischen Esterspaltung ist das $OH^{\ominus}$-Ion **kein** Katalysator, es vermittelt die Reaktion und wird dabei verbraucht.



Eine schon alte Anwendung hat die alkalische Esterspaltung bei der Gewinnung von Seife aus Fetten gefunden. Es gab einmal den Beruf des „Seifensieders“. Noch heute wird der Ausdruck *Verseifung* verwendet.

Esterkondensation. *Essigsäureethylester* (= Ethylacetat) besitzt α-ständige H-Atome, von denen eines durch starke Basen abgelöst werden kann, da die Carbonylgruppe des Esters die Acidität dieser H-Atome erhöht, vergleichbar der Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen (☛ Kap. 14.4 und 14.8). Es entsteht ein Enolat.



Die Reaktion, die jetzt eintreten kann, hat Ähnlichkeit mit der *Aldol-Addition* (☛ Kap. 14.8). Das Enolat greift mit dem α-C-Atom nucleophil das Carbonyl-C-Atom eines zweiten Es-

ter-Moleküls an und verdrängt im Zuge einer nucleophilen Acylsubstitution die Abgangsgruppe $C_2H_5O^{\ominus}$, es entsteht ein β-Ketoester. Diesen Typ von Reaktion bezeichnet man als Esterkondensation (auch *Claisen-Kondensation*), wobei hier kein Wasser, sondern ein Alkohol abgespalten wird.

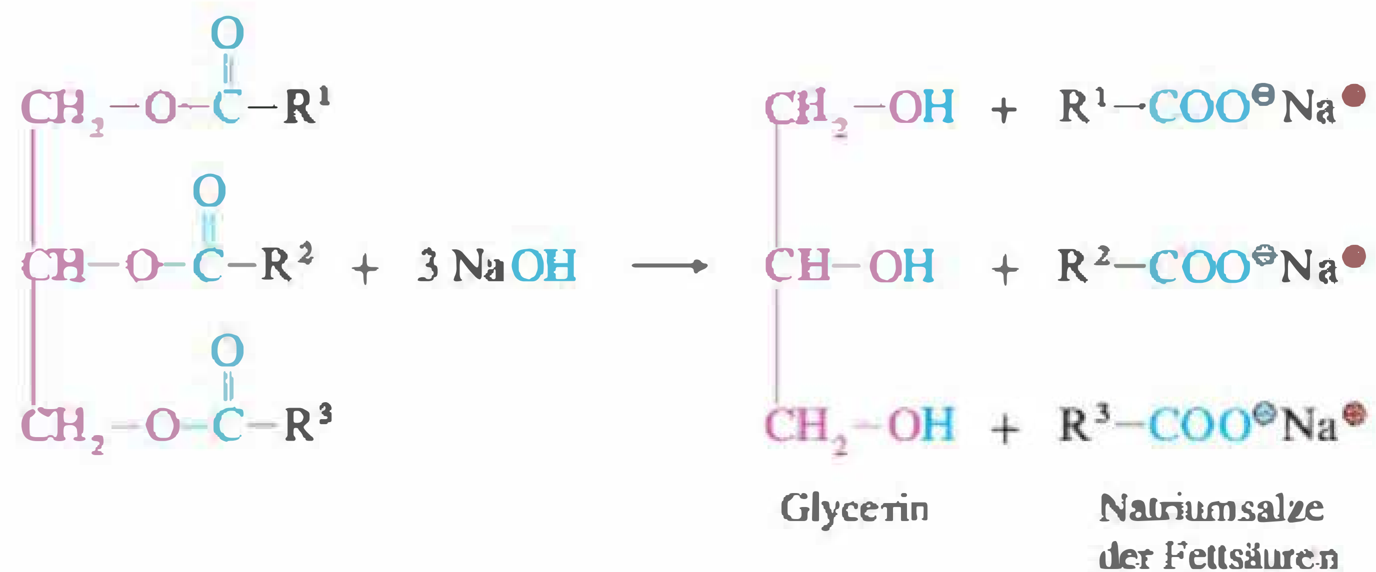
Esterkondensation

Voraussetzungen für eine Esterkondensation sind α-ständige H-Atome im Ester sowie ein *alkalisches, nichtwässriges Milieu*. In wässrigem Milieu läuft die Verseifung der Estergruppe rascher ab als die Kondensation der Moleküle. Die Esterkondensation ermöglicht den Aufbau längerer C-Atom-Ketten. Auch die Natur bedient sich dieses Prinzips bei der Fettsäurebiosynthese mit Acetyl-Coenzym A und Malonyl-Coenzym A als Bausteinen. Malonsäurederivate besitzen eine erhöhte CH-Acidität.

Triacylglycerin

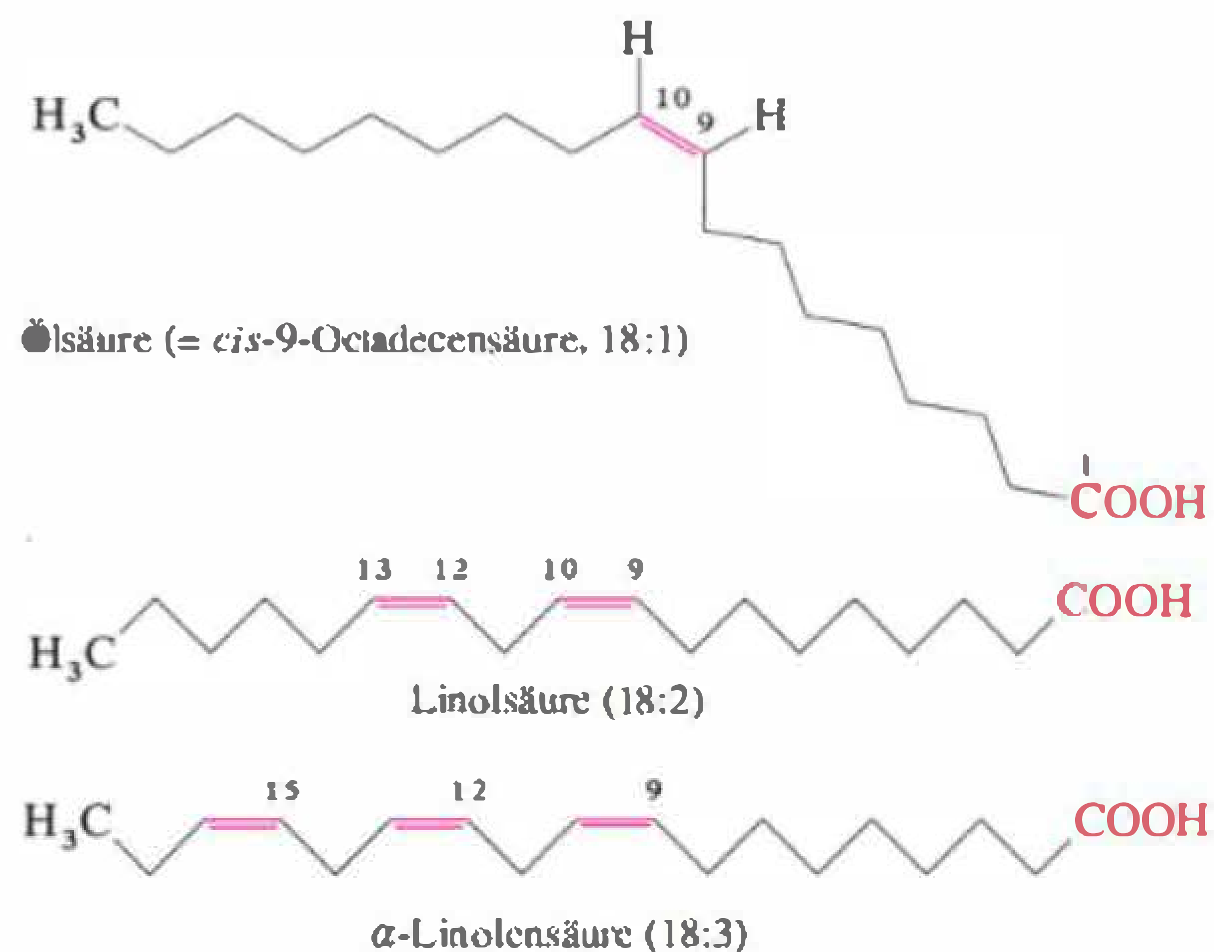
Triacylglycerine. Die Depot- oder Speicherlipide pflanzlicher und tierischer Zellen enthalten als Hauptkomponenten *Triacylglycerine* (früher als *Triglyceride* bezeichnet). Sie sind aus *Glycerin* aufgebaut, dessen drei Hydroxygruppen mit *langkettigen Monocarbonsäuren* (= höhere Fettsäuren) verestert sind. Mit einem Überschuss an Natriumhydroxid gekocht, entstehen aus Triacylglycerinen *Glycerin* (engl. *glycerol*) und die *Natriumsalze der Fettsäuren*, die sog. Seifen (☞ Kap. 16.1.3).

Alkalische Hydrolyse der Triacylglycerine:



ungesättigte Fettsäuren

Die wichtigsten Fettsäuren, die am selben Glycerin-Molekül häufig nebeneinander vorkommen, sind **gesättigt** wie *Palmitinsäure* (16:0) und *Stearinsäure* (18:0) oder **ungesättigt** wie *Ölsäure* (18:1), *Linolsäure* (18:2) und *Linolensäure* (18:3). Die Zahlen in Klammern geben die Gesamtzahl der C-Atome und die Zahl der *cis*-Doppelbindungen an. Alle genannten Fettsäuren sind **geradzahlig**, was mit ihrer Biosynthese aus Acetat-Bausteinen (C_2) zusammenhängt.



Im *Tristearoylglycerin* (= Tristearin) sind die drei Fettsäurereste gleich und leiten sich von der Stearinsäure ab. Bei den ungesättigten Fettsäuren wird im Unterschied zu den gesättigten die Zickzack-Kette des Kohlenwasserstoffrests (☛ Kap. 16.1.3) an der *Z*(*cis*)-Doppelbindung abgeknickt, was eine dramatische Konformationsänderung bedeutet. Je nach Anteil ungesättigter Fettsäuren in den Triacylglycerinen sind diese bei Raumtemperatur fest oder flüssig.

Ungesättigte Fettsäuren können an den *cis*-Doppelbindungen durch Luftsauerstoff (Autoxidation) oder Enzyme (Lipoxygenasen) verändert und gespalten werden. Solche Reaktionen laufen radikalisch ab unter Bildung von Hydroperoxiden und Sauerstoffradikalen (ROS, ☛ Kap. 11.4.3). Dies ist der Grund, warum natürliche Fette und Öle leicht verderben, z.B. kann Butter ranzig werden. Im Stoffwechsel verhindern *Antioxidantien* die Radikalbildung.

ω3-Fettsäuren



Essentielle Fettsäuren

Im menschlichen Organismus fehlen die Enzyme, um Ölsäure (18:1) in Linolsäure (18:2, ω6-Fettsäure) und diese in die α-Linolensäure (18:3, ω3-Fettsäure) umzuwandeln. ω3 (Omega-3) bedeutet, dass eine Doppelbindung am dritten C-Atom, vom Methylende der Kette her gezählt, steht. Diese Fettsäuren mit zwei bzw. drei *cis*-konfigurierten Doppelbindungen sind für den Menschen *essentiell*, d. h., sie müssen mit der Nahrung zugeführt werden. Die Quelle für diese Fettsäuren sind pflanzliche Keimöle.

Die Bedeutung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren liegt darin, dass sie
1) am Aufbau von *Membranlipiden* beteiligt sind und die Eigenschaften und Funktionen der daraus entstehenden biologischen Membranen beeinflussen,
2) für den Aufbau der *Arachidonsäure* (20:4) benötigt werden, die Ausgangspunkt für die Biosynthese verschiedener *Gewebshormone* (Prostaglandine, Thromboxane) ist, und
3) im Fall von ω3-Fettsäuren das *Herzinfarktrisiko* senken.

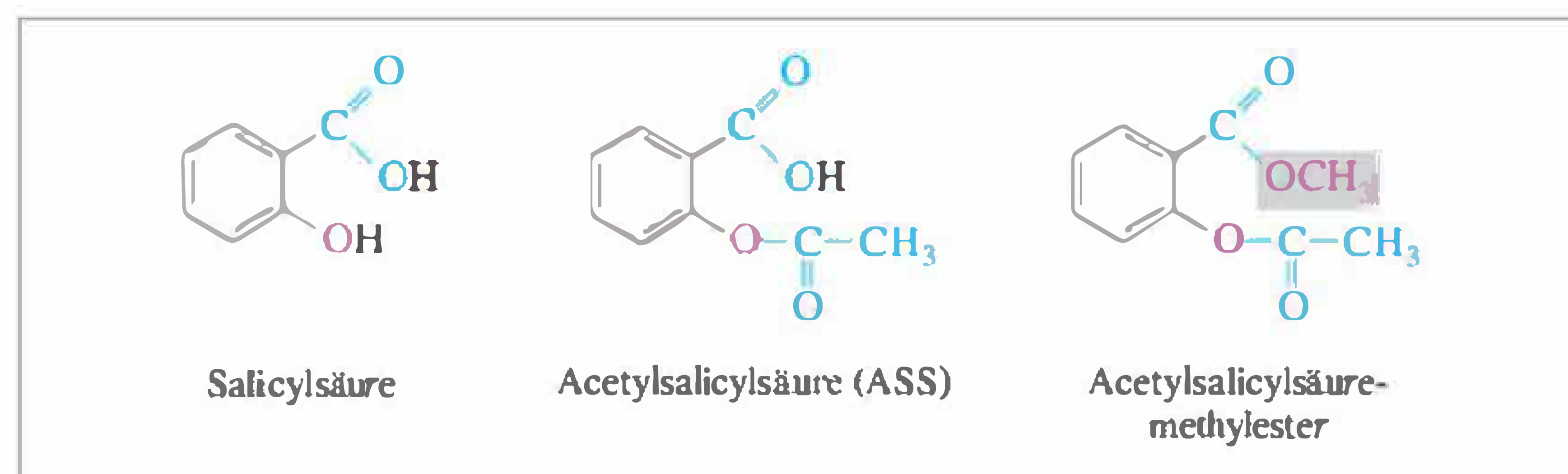
Fetthärtung



Fetthärtung

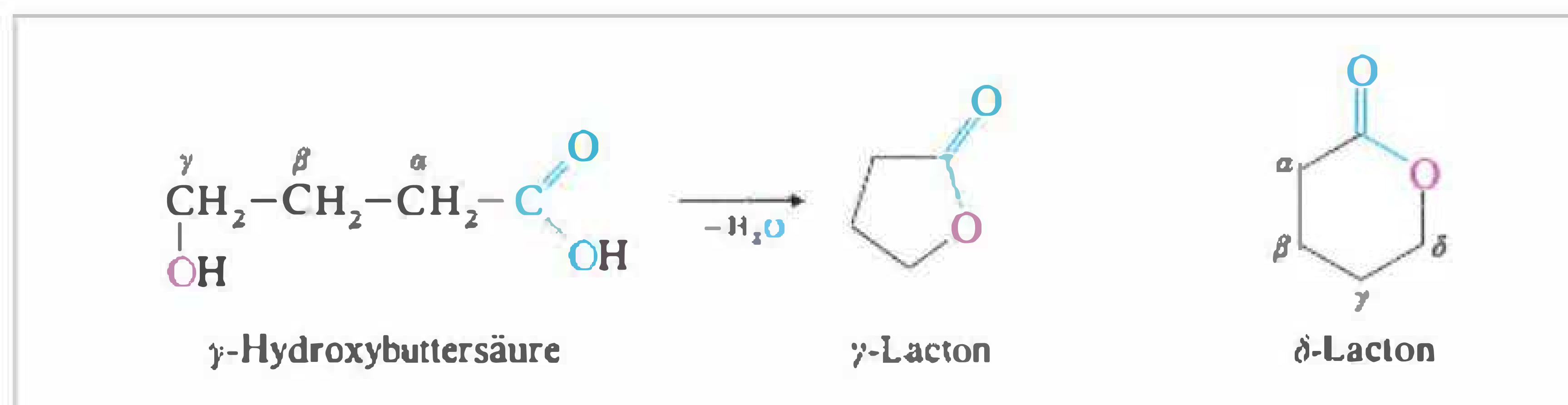
Die relativ leicht verfügbaren *Pflanzenöle*, z. B. aus Soja, enthalten einen hohen Anteil ungesättigter *cis*-Fettsäuren. Durch Hydrierung der Doppelbindungen, z.B. mit Hilfe von Nickel-Katalysatoren, werden die Öle fest. Man bezeichnet das Verfahren als Fetthärtung. Die gehärteten Fette lassen sich in der Nahrungsmittelindustrie besser z.B. zu Margarine und Backerzeugnissen verarbeiten als natürliche tierische Fette (Butter, Schmalz), außerdem wird das Verderben der Fette durch *Autoxidation* verhindert. Gelingt die Hydrierung nur partiell, enthalten die gehärteten Fette auch *trans*-Fettsäuren, die negative Auswirkungen auf die Gesundheit haben können.

Ester von Hydroxycarbonsäuren. Bei der Esterbildung können *Hydroxycarbonsäuren* als Säuren und Alkohol zugleich auftreten. Ausgehend von der Salicylsäure, entsteht durch Veresterung der phenolischen OH-Gruppe Acetylsalicylsäure (ASS, ☛ Kap. 16.2.3). Diese kann zusätzlich an der Carboxylgruppe z.B. mit Methanol verestert werden. Es entsteht dann Acetylsalicylsäure-methylester mit zwei Estergruppen im Molekül.

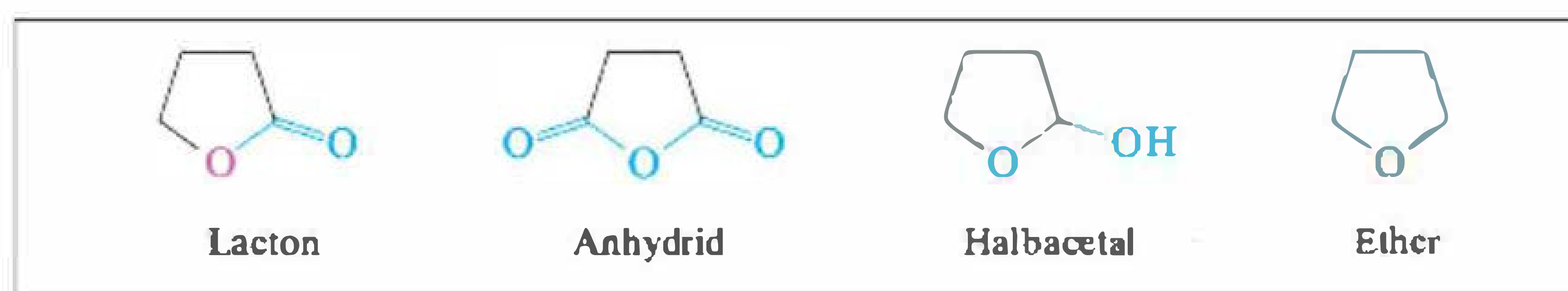


Lacton

Ein besonderer Fall liegt vor, wenn Carboxyl- und Hydroxygruppe desselben Moleküls einen Ester bilden. Dabei entsteht ein Ring, der als Lacton (= cyclischer Ester) bezeichnet wird. Bevorzugt bilden sich spannungsfreie 5- oder 6-gliedrige Ringe. Aus einer γ-Hydroxycarbonsäure entsteht ein γ-Lacton, auch δ-Lactone und Lactone mit größeren Ringen sind existent.



Lactone in komplexen Molekülen zu erkennen erfordert etwas Übung, vor allem darf man sie nicht mit cyclischen Carbonsäureanhydriden (☞ Kap. 16.2.3), cyclischen Halbacetalen oder cyclischen Ethern verwechseln.

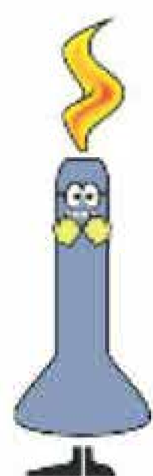


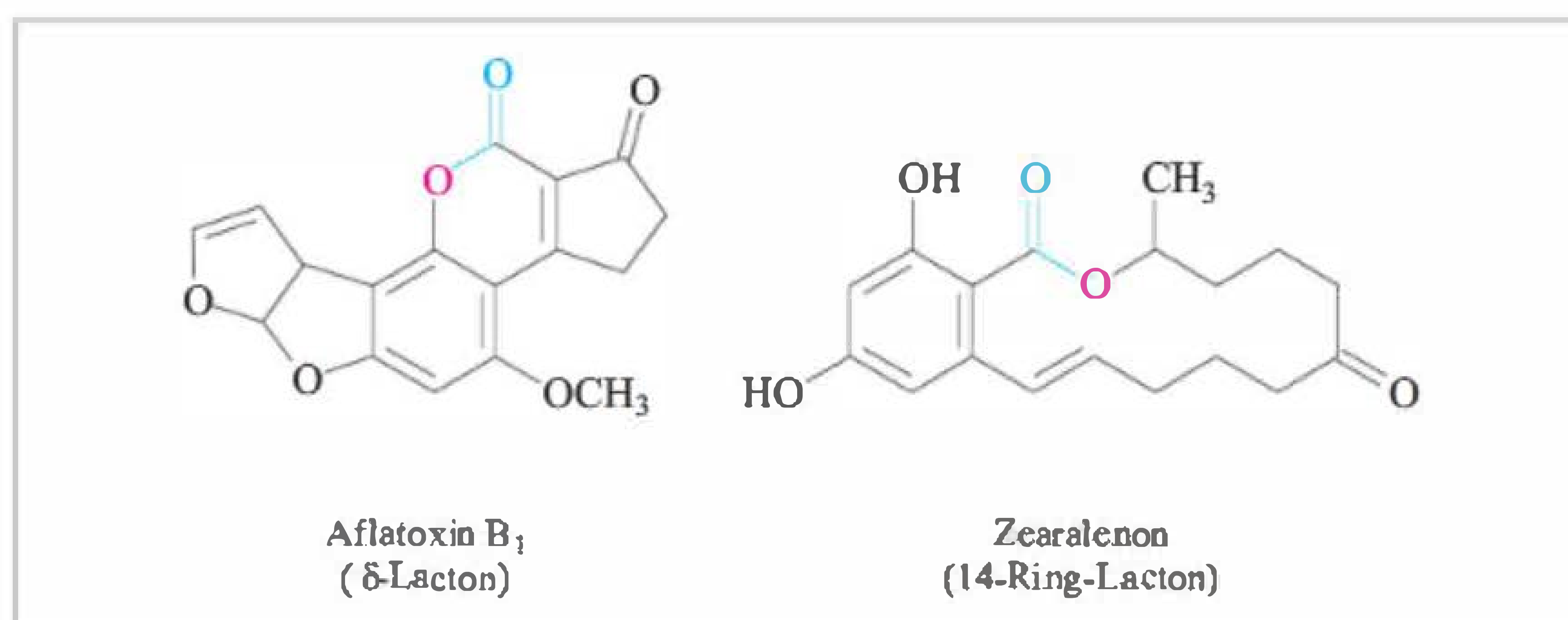
16

Mykotoxine

Mykotoxine. Nahrungs- und Futtermittel können mit Schimmelpilzen kontaminiert sein, die für Mensch und Tier giftige niedermolekulare Substanzen bilden. Diese sog. **Mykotoxine** gelangen z.B. über das Tierfutter in Eier, Fleisch oder Milch, oder der Mensch nimmt belastete Nahrungsmittel direkt auf, wie z. B. Getreide, Nüsse oder Fruchtsäfte.

Über 400 Mykotoxine sind weltweit bekannt und lassen sich analytisch nachweisen. Sie stammen von Schimmelpilzen, die auf der Pflanze wachsen (Gattung: *Fusarium* oder *Alternaria*) oder die z.B. Getreide während der Lagerung befallen (Gattung: *Aspergillus* oder *Penicillium*). Hohe Luftfeuchtigkeit und Temperaturen über 20°C begünstigen das Pilzwachstum. Als Beispiele sind Aflatoxin B_1 und Zearalenon abgebildet. Sie enthalten Lactonringe unterschiedlicher Größe.



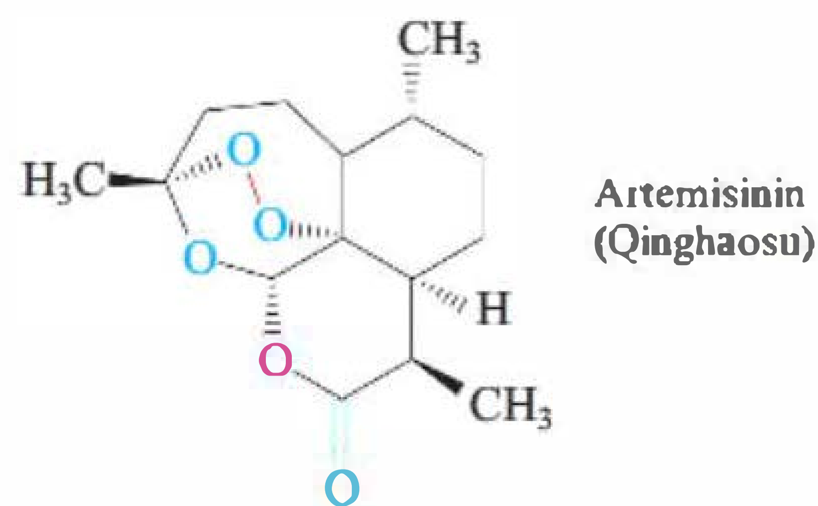


Mykotoxine rufen je nach Konzentration akute oder chronische Vergiftungserscheinungen hervor. Zu nennen sind kanzerogene, mutagene, teratogene, allergene und lebertoxische Wirkungen. Aflatoxin B_1 z.B. ist eines der stärksten chemischen Kanzerogene überhaupt. Es gibt für die Mykotoxin-Belastung in Nahrungsmitteln Grenzwerte, die nicht überschritten werden dürfen.

Artemisinin



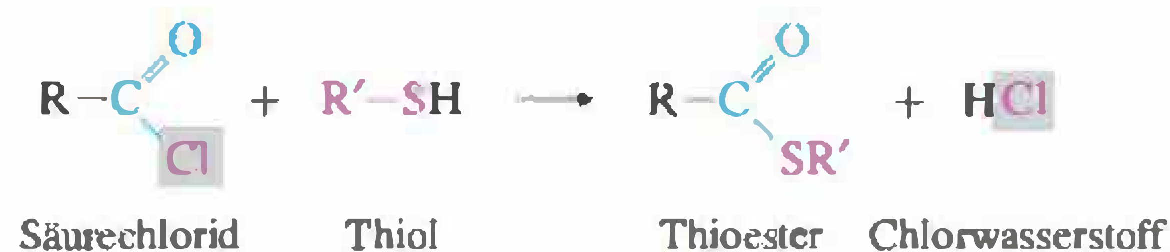
Artemisinin hilft bei Malaria.
Aus der traditionellen chinesischen Medizin (TCM) kam der Hinweis, dass die wässrigen Extrakte einer Beifußart *(Artemisia annua)* u.a. gegen Malaria wirken. Als Wirkstoff wurde Artemisinin erkannt und bildet heute die Grundlage für verschiedene Therapeutika. Das tricyclische Sesquiterpen wird aus drei Isopreneinheiten (☞ Kap. 11.5.4) aufgebaut und enthält neben einem δ-Lacton und einem cyclischen Acetal ein *Endoperoxid*. Letzteres setzt in Gegenwart von Eisenionen reaktive Sauerstoffspezies (ROS, ☞ Kap. 11.4.3) frei, die dem Malariaerreger *(Plasmodium falciparum)*, der menschliche Erythrozyten befällt, selektiv schadet. Da die Bekämpfung der Malaria weltweit immer noch ein großes Problem ist, erhielt eine chinesische Wissenschaftlerin für ihre Arbeiten am Artemisinin 2015 den Nobelpreis für Medizin.



Artemisinin
(Qinghaosu)

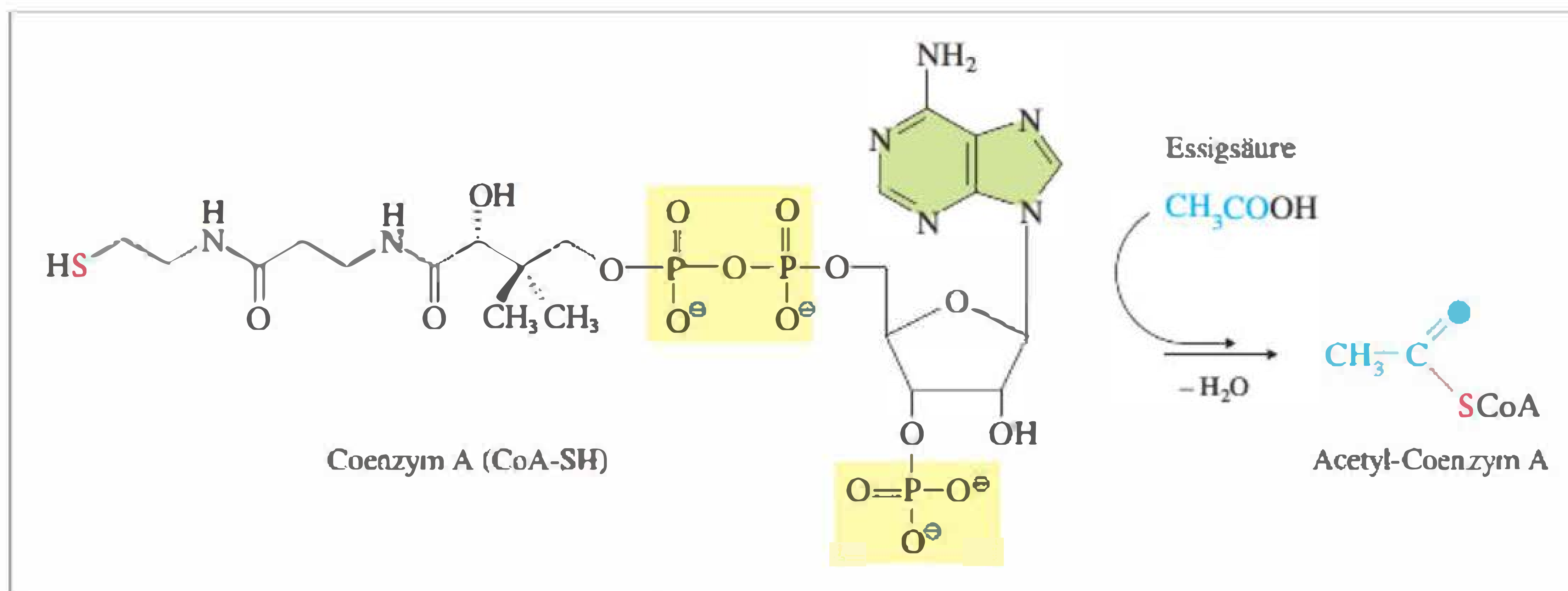
16.2.5 Thioester

Thiole (= Mercaptane, ☞ Kap. 13.3) können wie Alkohole mit Carbonsäuren Ester bilden, die Thioester heißen. Bei der chemischen Synthese kann man vom reaktiven Säurechlorid ausgehen.



Coenzm A

Thioester sind dem nucleophilen Angriff des Wassers (Hydrolyse) oder anderer Nucleophile am Carbonyl-C-Atom leichter zugänglich als normale Ester, sie sind *„energiereicher"*. Alle Lebewesen nutzen dies in ihrem Stoffwechsel, um Säurereste (Acylgruppen) aus einem Thioester auf Hydroxy- oder Aminogruppen in anderen Verbindungen zu übertragen, was vom normalen Ester ausgehend energetisch nicht möglich ist. Trägersubstanz für Acylgruppen ist das Coenzym A, das an seiner endständigen Thiolgruppe unter Energieverbrauch (ATP-Hydrolyse) *acyliert* wird. Im Beispiel ist die Bildung von Acetyl-Coenzym A gezeigt (Acetyl-CoA oder Acetyl-SCoA).

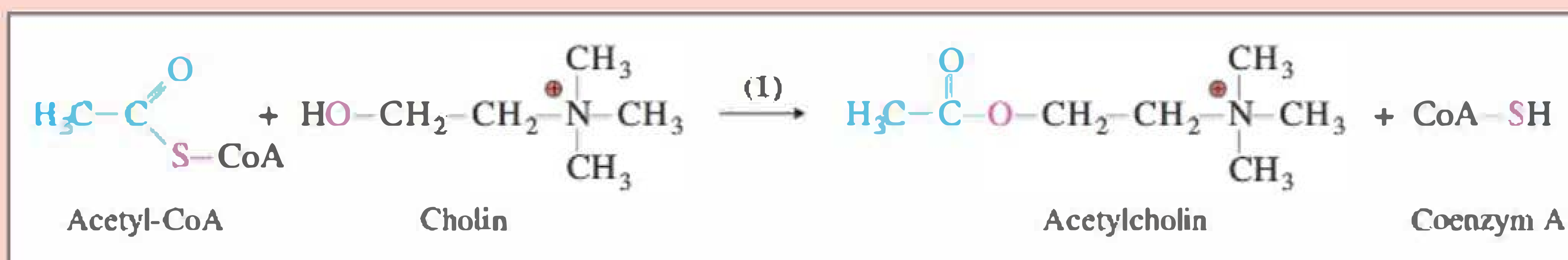




Acetylcholin – ein wichtiger Neurotransmitter

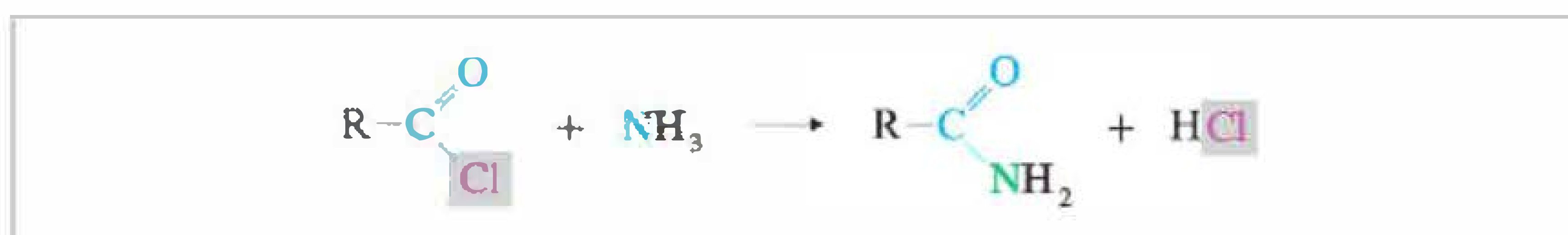
Acetyl-Coenzym A (= Acetyl-CoA) ist eine Schlüsselsubstanz im Stoffwechsel und kann Alkohole (z. B. *Cholin*) enzymatisch acetylieren, ähnlich wie es mit Acetanhydrid im Reagenzglas geht. Acetylcholin (ACh) wird im präsynaptischen Teil von Nervenfasern mit Hilfe des Enzyms *Cholin-Acetyltransferase* (1) synthetisiert und in Vesikeln (intrazelluläre, von einer Biomembran umgebene Kügelchen) aufgenommen, aus denen es bei einer Erregung der Nervenfasern in den synaptischen Spalt freigesetzt wird. Es stimuliert durch Anlagerung an *Rezeptoren* die Folgereaktionen der Nervenreizleistung, z.B. Gedächtnis- und Lernvorgänge im Gehirn, Kontraktionen der glatten Muskulatur, Sekretion exokriner Drüsen oder Erniedrigung der Herzfrequenz. Acetylcholin wird an prä- und postsynaptischen Membranen durch das Enzym *Acetylcholin-Esterase* (AChE) rasch zu Cholin und Essigsäure hydrolysiert, was für die Regulation der Acetylcholin-Wirkung von großer Bedeutung ist.

Bei der *Alzheimer-Krankheit* besteht in der Hirnrinde ein Mangel an Acetylcholin (ACh). Es gibt Hinweise, dass dieser Mangel durch eine Verzögerung der Spaltung von Acetylcholin partiell ausgeglichen und der Verlauf der Krankheit positiv beeinflusst werden kann. Dies gelingt mit speziell entwickelten *Cholinesterase-Hemmstoffen* (AChE-Hemmer). Andere AChE-Hemmer sind als *Insektizide* (E 605) oder *Nervengase* (Sarin, Tabun) schon lange bekannt und für den Menschen in höchstem Maße giftig.



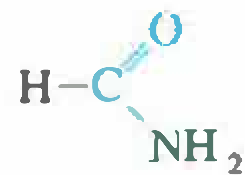
16.2.6 Carbonsäureamide

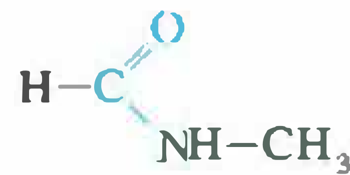
Herstellung. Ausgehend von den reaktiven Carbonsäurechloriden oder -anhydriden lassen sich mit Ammoniak oder Aminen Carbonsäureamide herstellen. Im gewählten Beispiel wird Ammoniak im Überschuss benötigt, weil der entstehende Chlorwasserstoff Ammoniak verbraucht (Bildung von NH_4Cl).

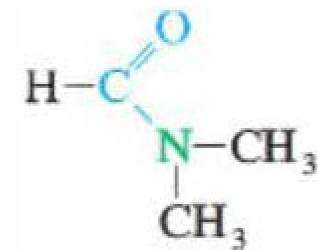


Carbonsäureamide

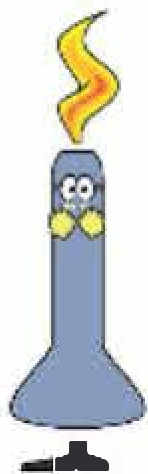
Verwendet man in gleicher Weise primäre oder sekundäre Amine, entstehen ebenfalls Carbonsäureamide, die jedoch am N-Atom substituiert sind. Als Beispiele dienen Derivate der Ameisensäure.







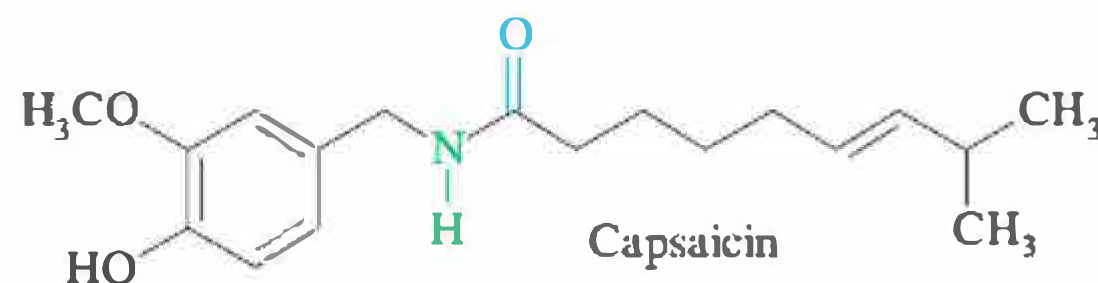
Formamid | Methylformamid | Dimethylformamid (DMF)





Was macht Chili scharf?

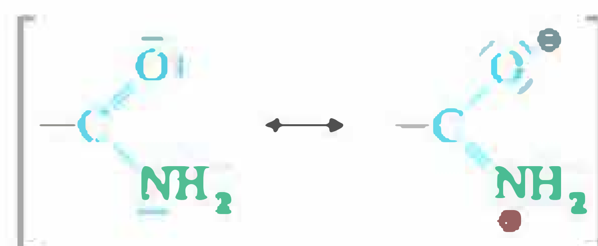
Einzigartiges Merkmal der *Capsicum*-Früchte ist ihre Schärfe. Verantwortlich für diesen Schärfereiz in der Rachenschleimhaut sind das *Capsaicin* und verwandte Inhaltsstoffe. Es handelt sich hier chemisch um vergleichsweise einfache Säureamide aus einer Fettsäure mittlerer Kettenlänge mit einem Amin, das sich von Vanillin (☞ Kap. 14.2) ableitet (Vanillylamid). Die Amide sind als Bestandteile vieler Gewürze thermisch stabil, sie werden ordnungspolitisch eingesetzt (Pfefferspray) und medizinisch genutzt, z. B. als Wärmepflaster oder Cremes bei Hexenschuss bzw. Muskelverspannungen.

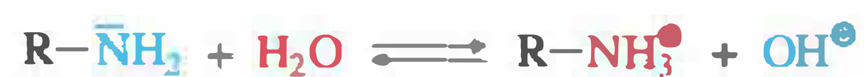


Capsaicin

Reaktivität. Die NH_2-Gruppe hat durch die Nachbarschaft der elektronenziehenden CO-Gruppe andere Eigenschaften als Ammoniak. Die Amidgruppe ist mesomeriestabilisiert, die C–N-Bindung hat partiellen Doppelbindungscharakter. Daran ist das freie Elektronenpaar des N-Atoms beteiligt, was dessen Basizität senkt. Amide sind *neutrale* Verbindungen.

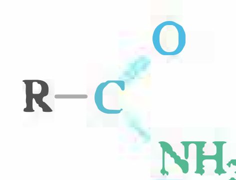
Mesomerie von Carbonsäureamiden





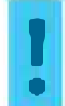
$$R{-}NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R{-}NH_3^{\oplus} + OH^{\ominus}$$

Amin (basisch) Säure-Base-Reaktion



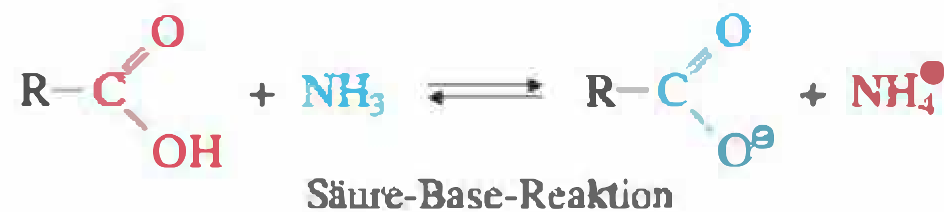
$$+ H_2O \not\rightarrow \text{keine Reaktion}$$

Amid (neutral)



Carbonsäureamide reagieren in wässriger Lösung neutral.

Versetzt man Carbonsäuren einfach nur mit Ammoniak oder Aminen, dann bildet sich das jeweilige Ammoniumsalz, jedoch kein Carbonsäureamid. Da helfen auch keine Katalysatoren, wie z. B. Säuren oder Basen, denn um den Stickstoff an das Carboxyl-C-Atom heranzubringen, dürfen weder Ammonium-Ionen ($NH_4^{\oplus}$ ist kein Nucleophil) noch Carboxylat-Ionen (reagieren nicht mit Nucleophilen) vorliegen. Man benötigt für die Amidsynthese, wie oben gezeigt, *aktivierte Carbonsäurederivate*, damit eine nucleophile Acylsubstitution stattfinden kann.

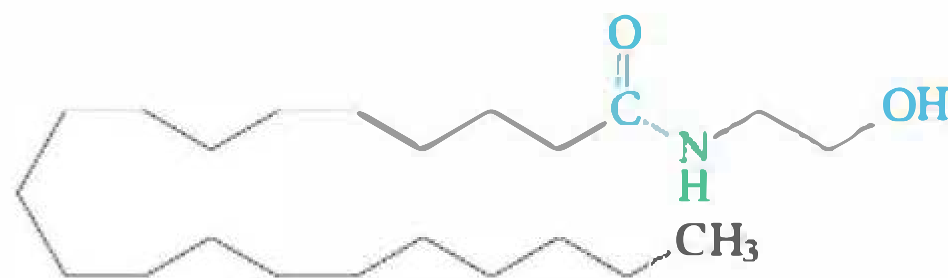


Säure-Base-Reaktion

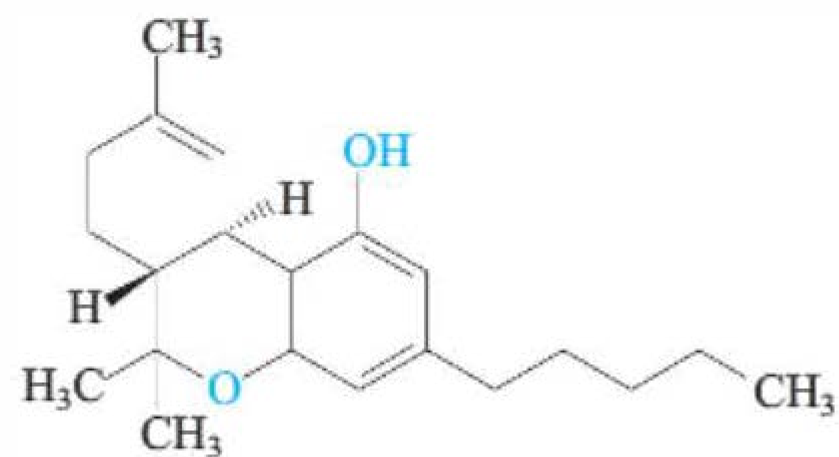


Wer bedient Cannabinoid-Rezeptoren?

Arachidonsäure (20:4), ein Eicosanoid (☞ Kap. 16.1.4), bildet im Körper mit Ethanolamin bei Bedarf das entsprechende Amid. Dieses besetzt als endogener Ligand die Cannabinoid-Rezeptoren CB_1 im Hypothalamus und CB_2 an der Oberfläche von Immunzellen und trägt dadurch zur Harmonisierung des Befindens bei. Ihren Namen verdanken diese Rezeptoren der Tatsache, dass sie zugleich Wirkort von Tetrahydrocannabinol (THC) sind, der häufig verwendeten Droge aus der Hanfpflanze *(Cannabis)*. Neben der Euphorisierung, die Abhängigkeit erzeugt, mischen sich beim THC therapeutisches Potenzial und unerwünschte Nebenwirkungen. In Deutschland unterliegt THC den Bestimmungen des Betäubungsmittelgesetzes.



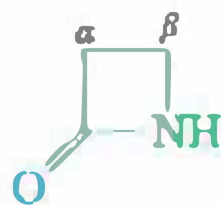
Arachidonylethanolamid
(Anandamid)



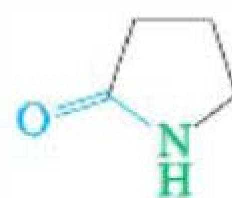
Tetrahydrocannabinol
(THC, Haschisch, Marihuana)

Lactame

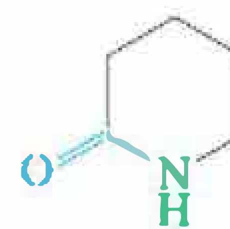
Lactame. Aus Aminocarbonsäuren können sich cyclische Amide (**Lactame**) bilden. Je nach Ringgröße unterscheidet man β-Lactame, γ-Lactame oder δ-Lactame. Ist eine NH-Gruppe von zwei CO-Gruppen flankiert, spricht man von *Imiden*. Lactame und Imide spielen bei vielen heterocyclischen Naturstoffen eine Rolle (☞ Kap. 21).



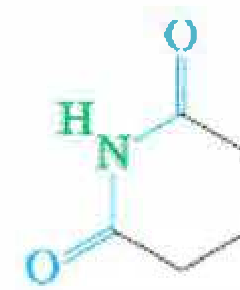
β-Lactam



γ-Lactam



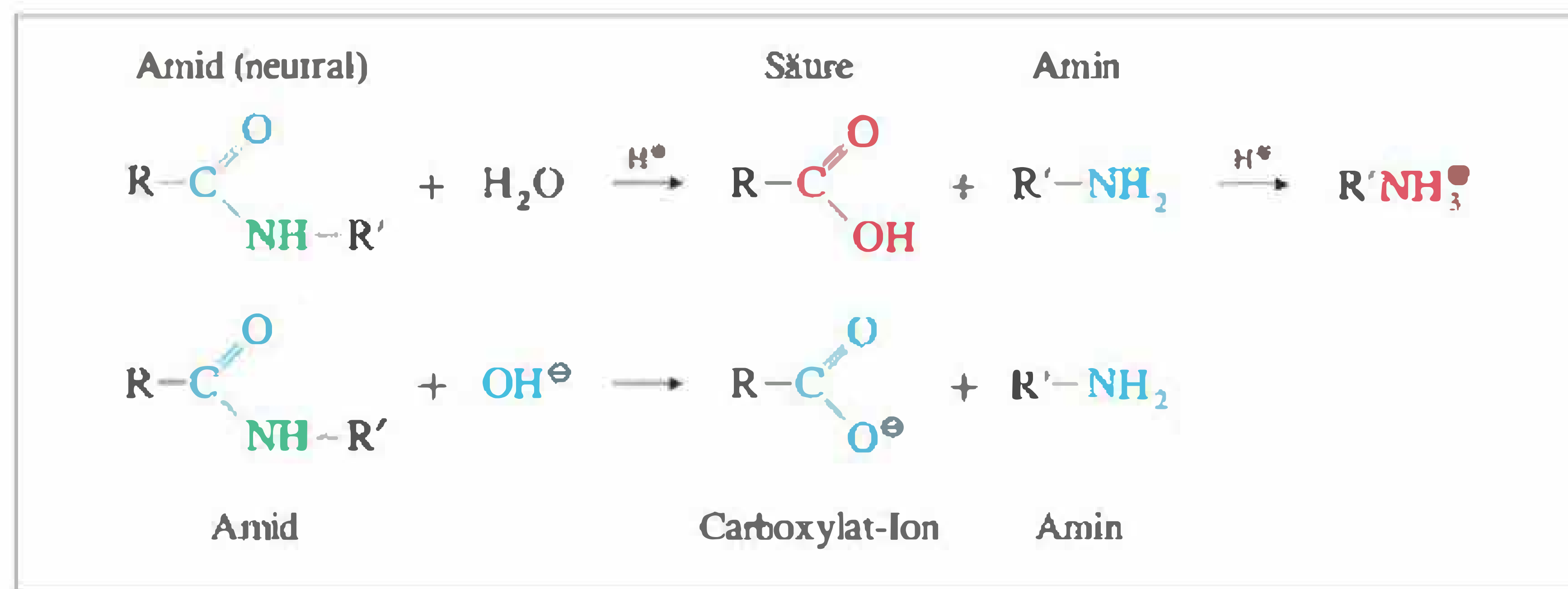
δ-Lactam



Imid

Hydrolyse

Hydrolyse. In Gegenwart starker Säuren oder Basen oder durch Enzyme *(Amidasen)* gelingt die *Hydrolyse von Amiden*. Da Amide weniger reaktiv sind als Ester, müssen die Bedingungen drastischer sein. Beide Reaktionen sind *irreversibel*. Für die Rückreaktion wird in Gegenwart von Säure die Aminkomponente durch die Bildung des Ammonium-Ions desaktiviert. In Gegenwart von Basen entsteht das Carboxylat-Ion. Die weitere Besprechung von Amiden erfolgt in ☞ Kapitel 19.



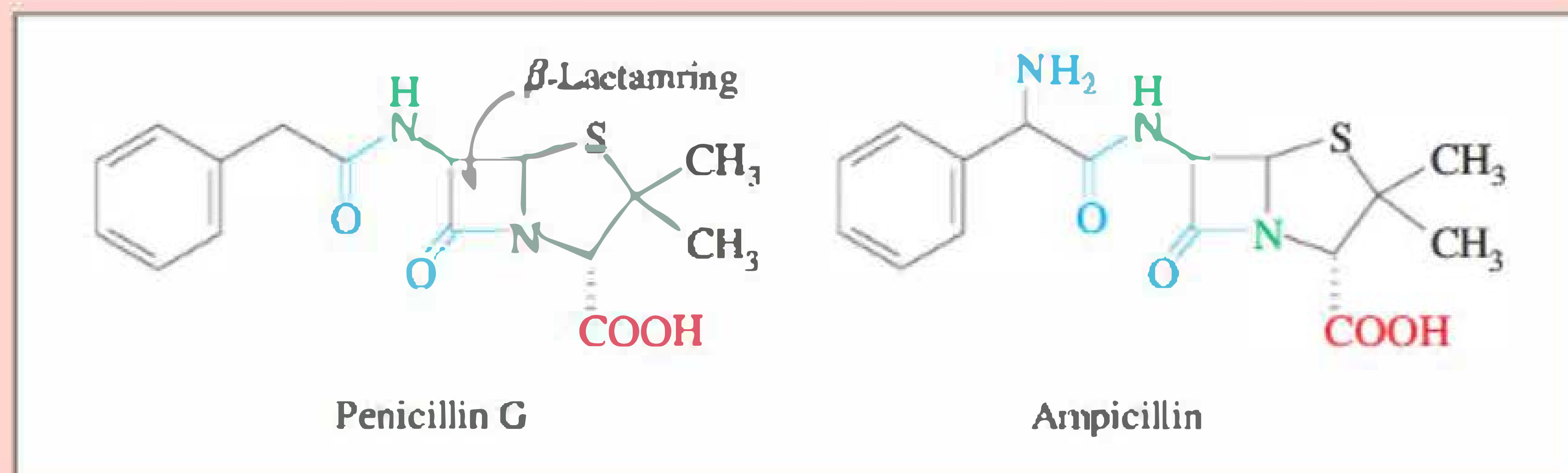
Penicillin



Penicillin, ein β-Lactam-Antibiotikum

Penicillin G, ein Stoffwechselprodukt von Schimmelpilzen, wurde 1929 von A. Fleming entdeckt und während des Zweiten Weltkrieges zur Behandlung bakterieller Infektionskrankheiten entwickelt. Es enthält einen gespannten β-Lactam-Ring sowie eine Carbonsäureamid-Seitenkette. Der Acylrest in der Seitenkette leitet sich von der Phenylessigsäure ab.

Penicillin hemmt das Wachstum *grampositiver* Bakterien, indem es den Aufbau der Bakterienzellwand verhindert. Bakterien, die gegen Penicillin G *resistent* sind, scheiden das Enzym *β-Lactamase* aus, das den β-Lactam-Ring hydrolysiert und dadurch das Molekül unwirksam macht. Durch Variation des Acylrestes in der Seitenkette versucht man, die Resistenz zu überwinden und die Säureempfindlichkeit herabzusetzen. *Ampicillin* z. B. kann im Gegensatz zu Penicillin G oral verabreicht werden. Da die Körperzellen des Menschen keine Zellwand haben, sind die Penicilline praktisch nicht toxisch. Allerdings entwickelt etwa $^1/_5$ der Bevölkerung nach der Einnahme von Penicillin eine *Penicillin-Allergie.*



Penicillin G

Ampicillin

Checkliste

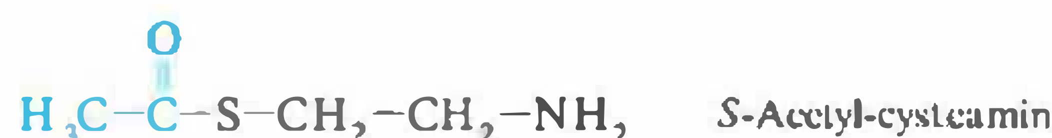
Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:

Carbonsäurederivat – Carbonsäurechlorid – Carbonsäureanhydrid – Carbonsäureester – Carbonsäurethioester – Carbonsäureamid – Hydrolyse von Carbonsäurederivaten – Acylrest – Alkoholyse – Aminolyse – Acetylsalicylsäure – Esterbildung – Esterverseifung – Esterkondensation – Triacylglycerin – ungesättigte Fettsäuren – essentielle Fettsäuren – Lacton – Lactam.

Aufgaben

1. Warum ist die basische Veresterung einer Carbonsäure nicht möglich?
2. Woher stammt das Sauerstoffatom des Wassers, das bei der säurekatalysierten Veresterung entsteht?
3. Formulieren Sie die Reaktion von *Acetylchlorid* mit Ethanol. Wie heißt das Reaktionsprodukt?
4. Was entsteht aus *Benzoylchlorid* und *Anilin*?

5. *Bernsteinsäure* (= Butandisäure) wird mit einem großen Überschuss an Methanol in Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefelsäure gekocht. Was entsteht?
6. Formulieren Sie Bernsteinsäureanhydrid! Welches Produkt entsteht bei der Umsetzung mit Ammoniak?
7. *Paracetamol* wirkt fiebersenkend und schmerzlindernd. Chemisch wird es als *N*-Acetyl-*p*-aminophenol (oder *p*-Acetaminophenol) bezeichnet. Geben Sie die Strukturformel an und benennen Sie die funktionellen Gruppen!
8. Formulieren Sie den Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse eines Carbonsäureamids! Welches ist das tetraedrische Zwischenprodukt?
9. Sie lesen folgende Versuchsvorschrift: 5 mL Essigsäure werden mit 20 mL 33%iger Ammoniaklösung und etwas konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Was würden Sie hier erwarten und warum?
10. Warum sind Carbonsäureamide neutral und nicht basisch wie die Amine?
11. Die Carbonsäurederivate lassen sich hinsichtlich der Reaktivität des Carbonyl-C-Atoms gegenüber Nucleophilen ordnen. Wo stehen Carbonsäurethioester, wo Aldehyde und Ketone in dieser Reihe?
12. Geben Sie die vollständige Formel für *Tristearin* an und formulieren Sie seine alkalische Verseifung!
13. *Elaidinsäure* ist das *trans*-Isomer der Ölsäure. Geben Sie die Summenformel und die Strukturformel an!
14. Was versteht man unter Fetthärtung?
15. Klassifizieren Sie nachfolgende Verbindung und geben Sie Formel und Name der Hydrolyseprodukte an!

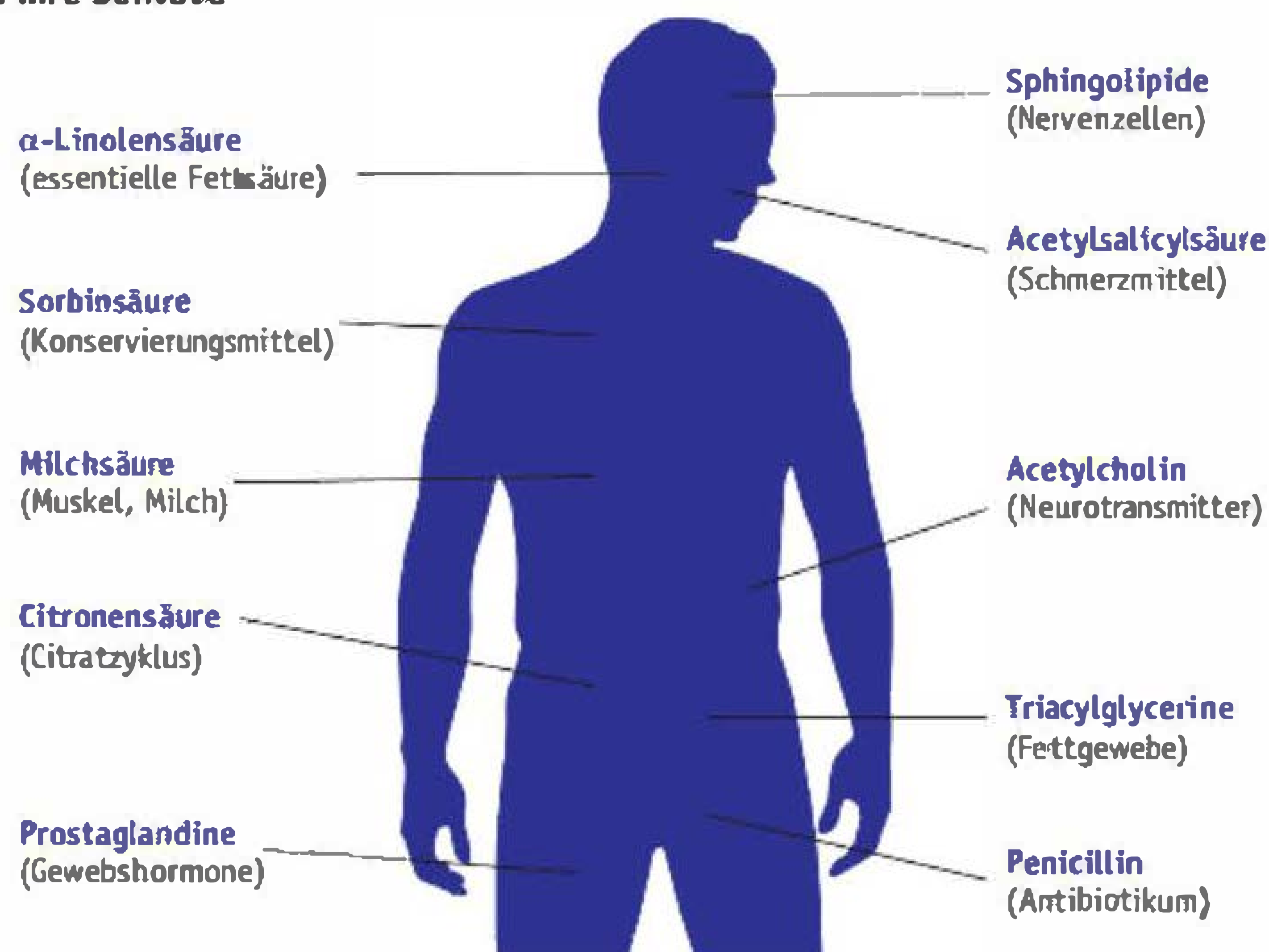


16. Geben Sie alle funktionellen Gruppen an, die im Aflatoxin B_1 und THC enthalten sind!
17. Welche funktionellen Gruppen enthält Acetylcholin? Was bewirkt eine Esterase bei diesem Molekül? Benennen Sie die Reaktionsprodukte.
18. Welche funktionellen Gruppen enthält Ampicillin?
19. Was versteht man unter „Antibiotikaresistenz"?

16

Bedeutung für den Menschen

Carbonsäuren und ihre Derivate

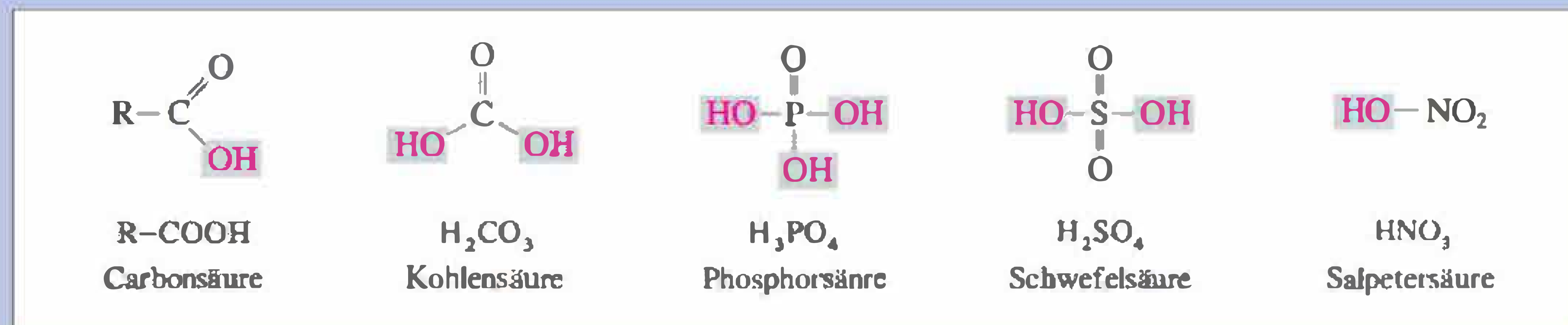


KAPITEL

17 Derivate anorganischer Säuren

Orientierung

Kohlensäure (H_2CO_3), *Phosphorsäure* (H_3PO_4) und *Schwefelsäure* (H_2SO_4) bzw. deren Anionen spielen im Stoffwechsel eine Rolle. Die OH-Gruppen der genannten Säuren gleichen der Carboxyl-OH-Gruppe von Carbonsäuren. Durch den elektronenziehenden Einfluss der Nachbargruppe sind die Wasserstoffatome *acide*. Man erhält mit Basen die entsprechenden Anionen. Andererseits können die OH-Gruppen formal gegen andere Substituenten ausgetauscht werden. Man erhält Derivate dieser Säuren.



Während sich Kohlensäure bevorzugt des Stickstoffs annimmt und Amide bildet, verbindet sich Phosphorsäure mehr mit Alkoholen zu Mono- und Diestern. Der Auf- und Abbau von Kohlenhydraten ist ohne Phosphorsäure nicht denkbar. Ferner findet man sie als Baustein z.B. in der Zellmembran *(Phospholipide)* oder in der Erbsubstanz *(DNA)*. Ihre Bedeutung im Energiestoffwechsel erreicht die Phosphorsäure durch ihre Fähigkeit, energiereiche Anhydride zu bilden, z.B. im *Adenosintriphosphat* (ATP). Dagegen ist die Schwefelsäure ein seltener Baustein. Sie steigert z.B. als Sulfatester die Wasserlöslichkeit von Kohlenhydraten und ist in den *Sulfonsäuren* und *Sulfonamiden* versteckt. Die technisch wichtig Salpetersäure (HNO_3) liegt im *Trinitroglycerin* als Ester vor und gehört somit auch in dieses Kapitel.

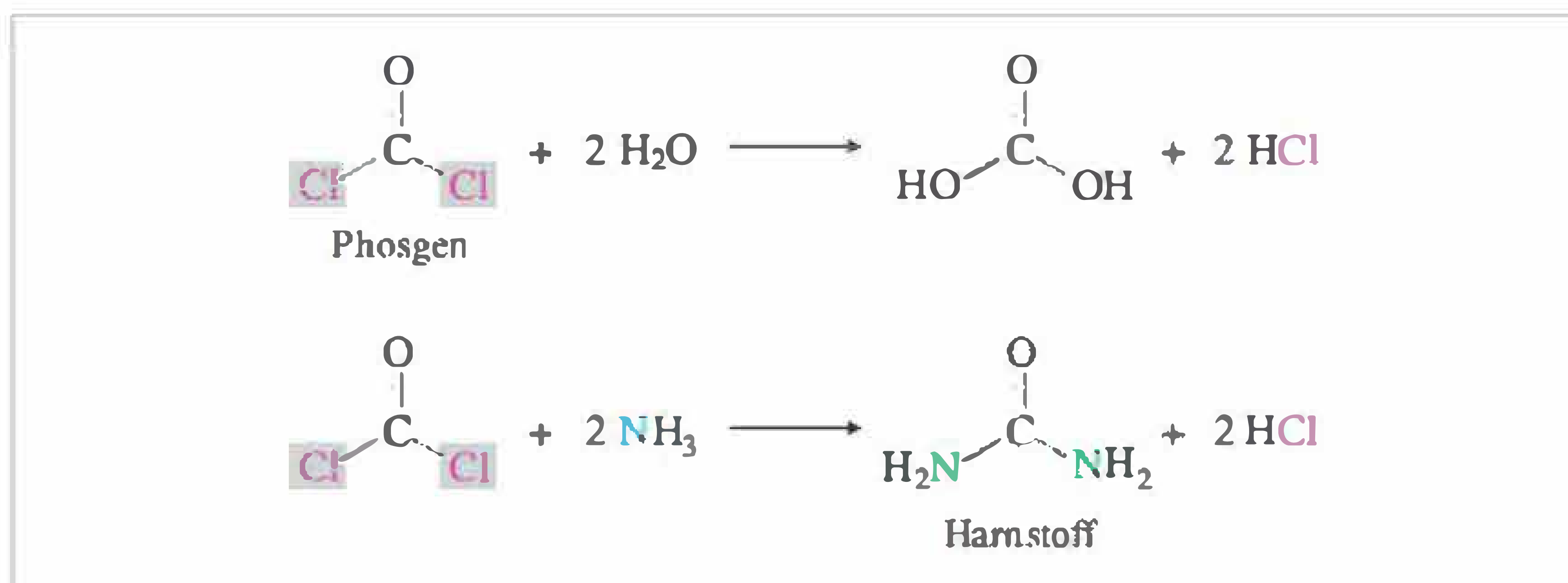
Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Wie schützen wir uns vor dem Zellgift Ammoniak?
- Wie unterscheiden sich Phosphorsäureester von Phosphorsäureanhydriden?
- Was sind „energiereiche Verbindungen" und wie kann die gespeicherte Energie im Stoffwechsel genutzt werden?
- Was sind Phospholipide und wie entsteht eine Zellmembran?
- Was sind Sulfonamide und welche Bedeutung haben sie?

17.1 Kohlensäure und Harnstoff

Kohlensäurederivate. Kohlensäure selbst ist wenig stabil und zerfällt leicht in CO_2 und Wasser. Aus der Strukturformel geht hervor, dass zwei saure OH-Gruppen an einer Carbonylgruppe gebunden sind (☞ Kap. 8.10.7). Kohlensäurederivate sind denen der Carbonsäuren z. T. sehr ähnlich. Kohlensäuredichlorid (Phosgen) ist sehr reaktiv und hydrolysiert mit Wasser zu Kohlensäure und Salzsäure. Phosgen wurde im Ersten Weltkrieg als Kampfgas eingesetzt, nach dem Einatmen wirkt die in der Lunge gebildete Salzsäure stark ätzend. Reagiert Phosgen mit einem Überschuss an Ammoniak, dann ändert der Stickstoff seine Qualität (blau = basisch, grün = neutral). Es entsteht das *Diamid der Kohlensäure*, der Harnstoff.

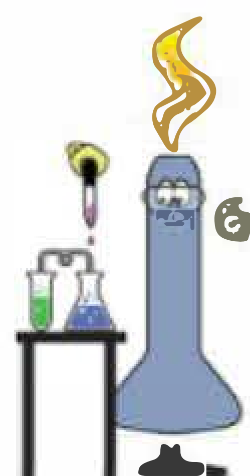
Harnstoff

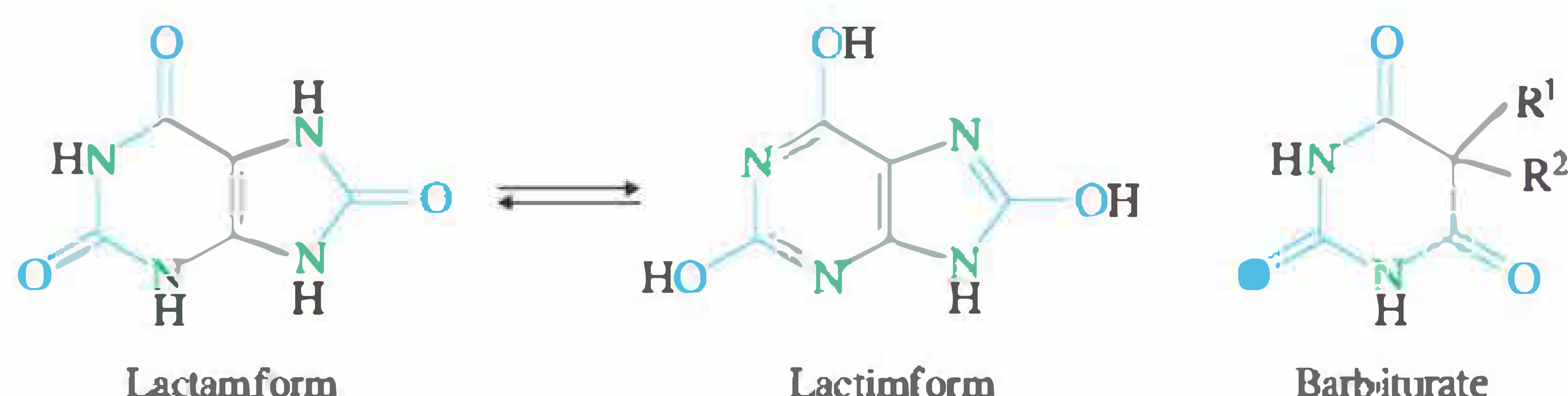


Harnstoff. Harnstoff ist farblos, wasserlöslich und reagiert wie alle Säureamide in wässriger Lösung neutral. Seine Hydrolyse zu Kohlensäure und Ammoniak gelingt in Gegenwart starker Säuren oder Basen oder durch das Enzym *Urease*, das z.B. bei Darmbakterien vorkommt. 20–50 g Harnstoff werden innerhalb von 24 Stunden im Harn des Menschen ausgeschieden. Harnstoff findet z.B. in der Kosmetik Verwendung und ist Baustein der

Harnsäure, Barbiturate

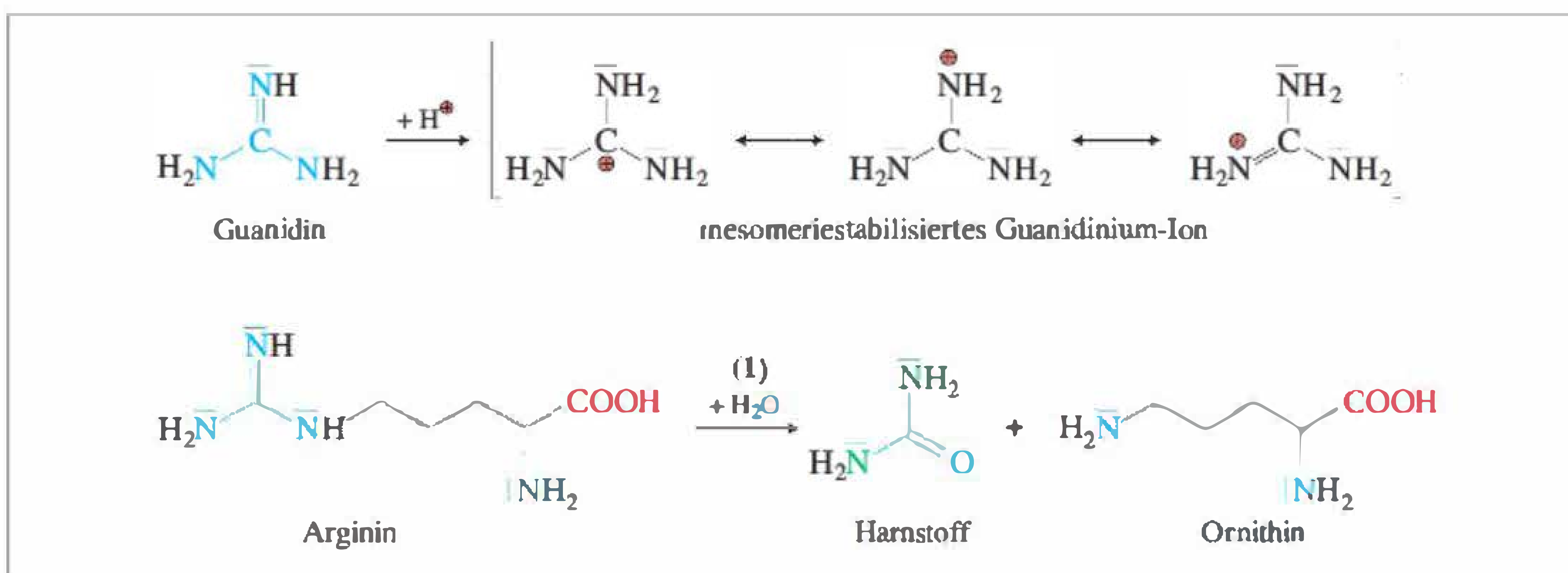
Harnsäure, der **Barbiturate** (Schlafmittel, Narkotika) und von *Kunststoffen* (Harnstoff/Formaldehyd-Harze).





17

Dem Harnstoff verwandt ist das Guanidin, es ist ein Iminoderivat des Harnstoffs. Es reagiert wie alle Verbindungen, die Guanidylreste enthalten, stark basisch, beim Anlagern eines Protons entsteht ein mesomeriestabilisiertes Kation. Eine Guanidylgruppe ist in der Aminosäure *Arginin* enthalten (☞ Kap. 19).



Arginin

Bei der *Hydrolyse* von Verbindungen, die Guanidylgruppen enthalten, entsteht Harnstoff. Im Stoffwechsel des Menschen ist die Hydrolyse des Arginins zu *Harnstoff* und *Ornithin* durch das Enzym *Arginase* (1) der letzte Schritt bei der Umwandlung stickstoffhaltiger Verbindungen im Harnstoffzyklus. Hierbei greift Wasser das C-Atom der Guanidylgruppe *nucleophil* an und im zweiten Schritt wird die Aminosäure Ornithin eliminiert. Vögel und

Reptilien scheiden überschüssigen Stickstoff als Harnsäure aus, die Harnstoff als Strukturelement enthält, jedoch im Stoffwechsel nicht aus ihm hervorgeht.

Der Mensch scheidet pro Tag ca. 0,8 g Harnsäure im Urin aus. Sie stammt aus den Purinnucleotiden Adenosin und Guanosin (☛ Kap. 21.3), die beim Abbau von DNA und RNA entstehen. Harnsäure bzw. deren Salze (Urat) sind schlecht wasserlöslich (ca. 70 mg/L), d. h. bei übermäßiger Anhäufung im Stoffwechsel bilden sich leicht Ablagerungen (Uratkristalle), die z.B. Gicht oder Nierensteine verursachen.



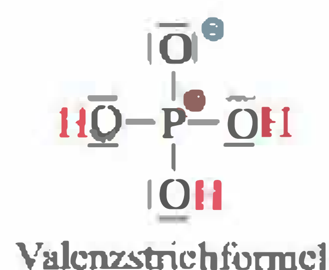
Ammoniak ist ein Zellgift

Würde sich beim Abbau stickstoffhaltiger Verbindungen im menschlichen Körper freies Ammoniak bilden, hätte das eine empfindliche Störung des Säure-Base-Haushaltes der Zellen zur Folge. Die Umwandlung des überschüssigen Stickstoffs, z.B. aus eiweißreicher Nahrung, in wasserlöslichen, neutralen *Harnstoff* ist somit ein überaus sinnvoller Umweg, obwohl er mehrere enzymatische Schritte umfasst und dabei Energie verbraucht wird. Kommt es z.B. infolge einer Störung des Harnstoffzyklus in der Leber zu einer erhöhten Ammoniakbildung im Blut *(Hyperammonämie)*, führt dies rasch zu Veränderungen des Bewusstseinszustandes *(Leberkoma)*.

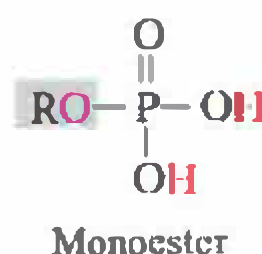
17.2 Phosphorsäure

Valenzstrichformel. Im Einklang mit der *Oktettregel* dürfen vom P-Atom der Phosphorsäure (H_3PO_4) nur vier Einfachbindungen ausgehen. Dies wird erreicht, wenn das P-Atom formal ein Elektron an das wasserstofffreie O-Atom abgibt. Beide Atome tragen dann eine *Formalladung* (☛ Kap. 3.4.8). Da die so entstehende P–O-Bindung kürzer ist als die drei P–OH-Bindungen, ist es üblich, eine P=O-Doppelbindung zu schreiben. Es überlagern sich hier eine kovalente Bindung und eine lokale Ionenanziehung, es liegt jedoch keine π-Bindung vor wie bei der C=C-Doppelbindung. Die Formalladungen darf man nicht mit der Oxidationsstufe z. B. des P-Atoms verwechseln, diese beträgt unverändert +5 (☛ Kap. 9.6.1).

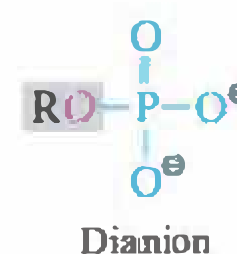
Phosphorsäure und ihre Ester:



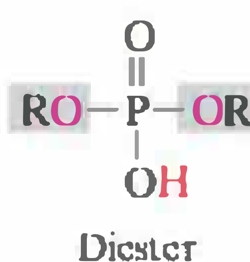
Valenzstrichformel



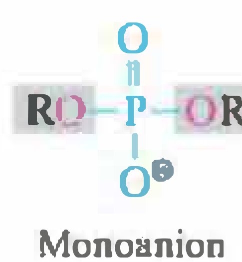
Monoester



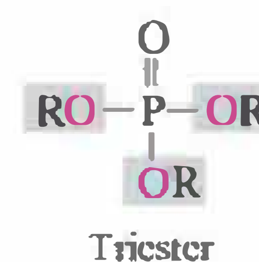
Dianion



Diester



Monoanion



Triester

Phosphorsäureester

Phosphorsäureester. Wie Carbonsäuren bildet Phosphorsäure mit Alkoholen Ester (violett markiert). Die Veresterung kann stufenweise erfolgen, in der Natur spielen die Mono- und Diester eine Rolle.

Bei den üblichen pH-Werten der Zelle liegen die Mono- und Diester der Phosphorsäure als Anionen vor (blau markiert). Aus diesem Grund werden die Ester auch als Phosphate bezeichnet. Bei pH = 7,2 ist das erste Proton des Phosphorsäurerestes vollständig und das zweite nur bei der Hälfte der Moleküle dissoziiert (☛ Kap. 8.10.5). Man formuliert die Monoester in der Regel als *Dianion* und die Diester als *Monoanion*.

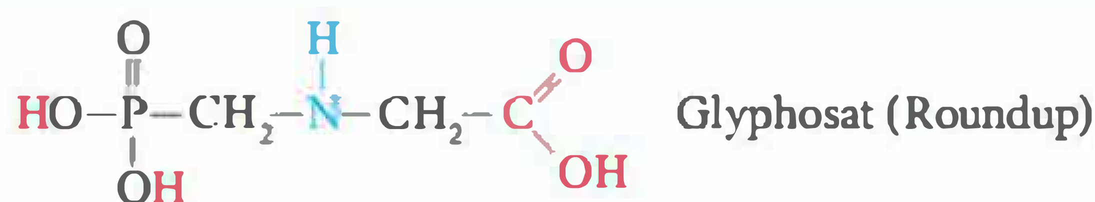
Die negative Ladung am Phosphorsäurerest verhindert die rasche nichtenzymatische Hydrolyse der Phosphorsäureester. Nucleophile wie H_2O oder $OH^{\ominus}$ können gegen die vorhandene negative Ladung schwer angreifen. Die Ladung trägt somit erheblich zur Stabilität der Ester in wässriger Lösung bei. Erst Enzyme *(Phosphatasen, Phosphodiesterasen)* hydrolysieren Phosphorsäureester wirkungsvoll.

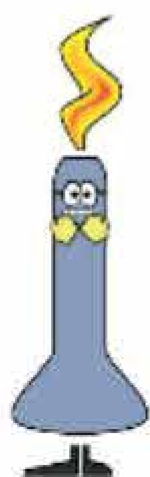
Glyphosat



Glyphosat im Blickpunkt

Glyphosat ist das weltweit am häufigsten eingesetzte *Breitbandherbizid* zur Unkrautbekämpfung in Landwirtschaft und Gartenbau. Chemisch gesehen liegt ein Phosphonat vor, das P-Atom ist direkt mit einem C-Atom verknüpft, anders als bei Phosphorsäureestern, bei denen ein O-Atom dazwischen steht. Der Rest des Moleküls leitet sich von der Aminosäure *Glycin* ab (☞ Kap. 19.1).

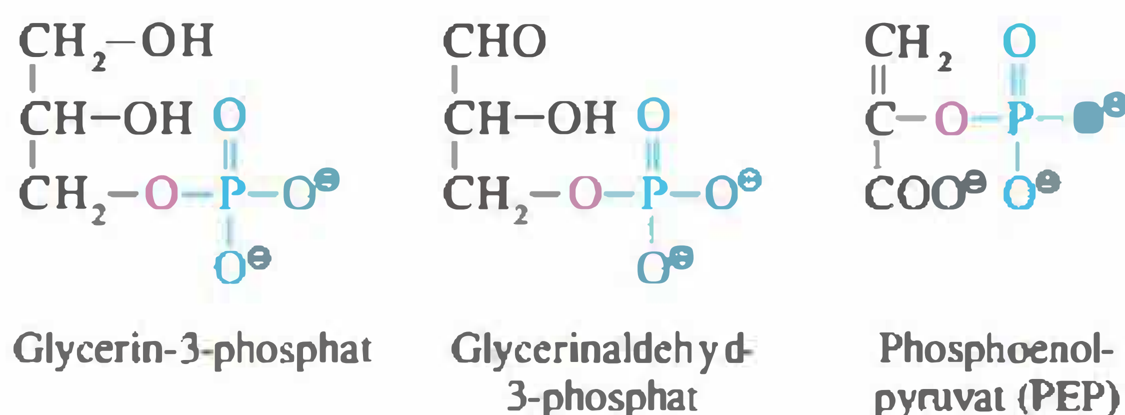




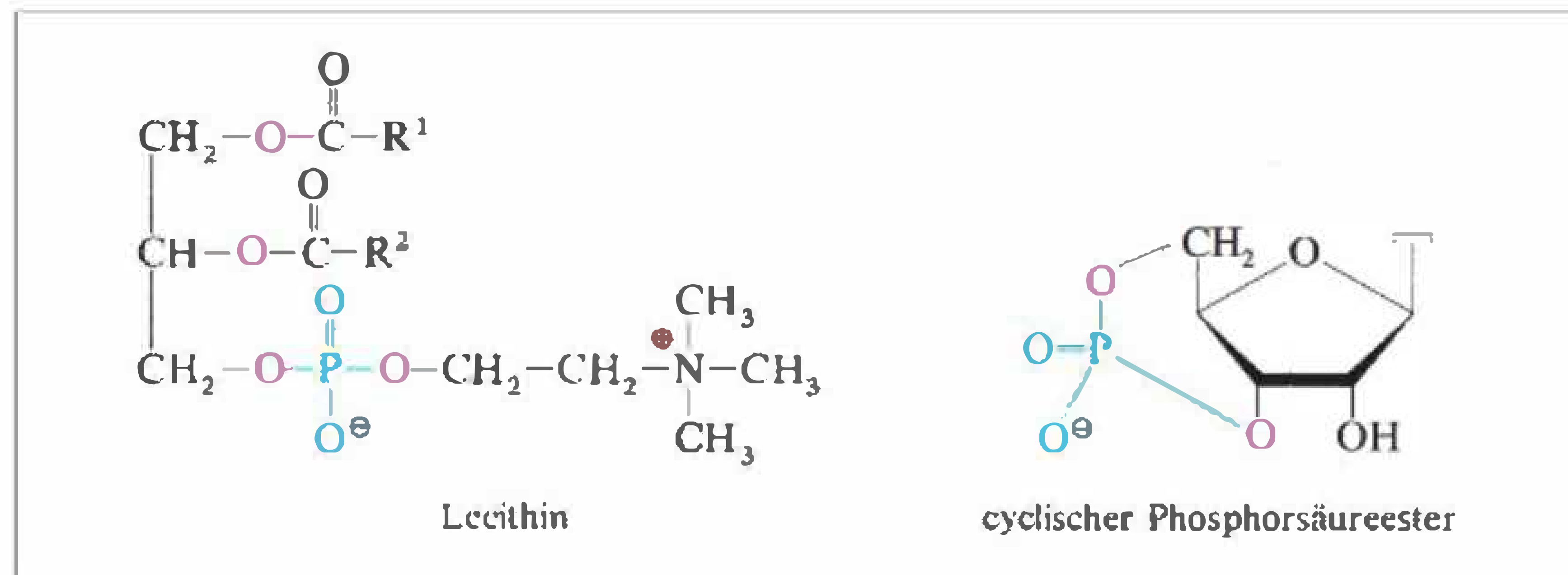
Glyphosat wirkt *systemisch*, d. h., es wird über die grünen Pflanzenteile aufgenommen und weitergeleitet. Angriffsort in den Pflanzen ist die 5-Enoylpyruvylshikimat-3-phosphat-Synthase in der Biosynthese aromatischer Aminosäuren (z. B. Phenylalanin). Im aktiven Zentrum konkurriert Glyphosat mit *Phosphoenolpyruvat*. Dieses Enzym fehlt bei höheren Lebewesen, d. h., Glyphosat wirkt selektiv bei geringer Toxizität für Tier und Mensch. Inzwischen gibt es gentechnisch veränderte Pflanzen mit „eingebauter" *Glyphosatresistenz*, d. h., hier kann das Herbizid auch nach der Aussaat der Nutzpflanze noch ausgebracht werden.

Glyphosat lagert sich an die Bodenmineralien an und wird mit einer Halbwertszeit von ca. 14 Tagen durch Bodenbakterien abgebaut. Die Gesundheitsgefahren, die vom Glyphosat ausgehen, wenn es über die Nahrung oder äußerlich aufgenommen wird, stehen aktuell in der Diskussion.

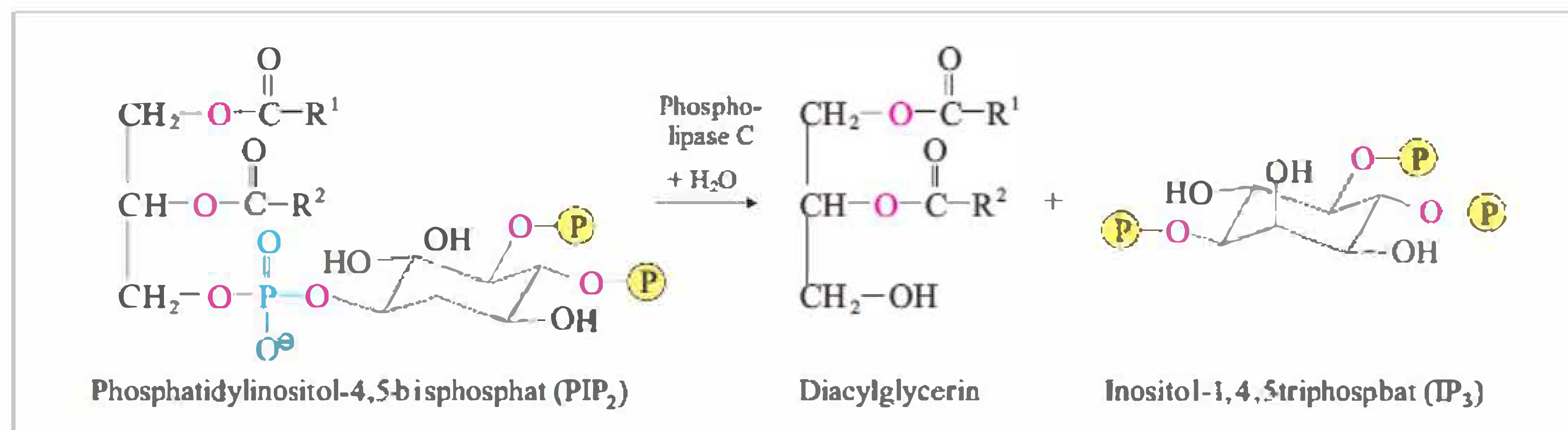
Beispiele für Phosphorsäuremonoester sind Glycerin-3-phosphat, Glycerinaldehyd-3-phosphat und Phosphoenolpyruvat (PEP), wobei letzteres ein „energiereicher" Enolester ist (☞ Kap. 14.4).



Ein Phosphorsäurediester verbirgt sich im Lecithin, das *Glycerin* und *Cholin* als Alkoholkomponenten enthält. Glycerin ist außerdem mit höheren Fettsäuren verestert, analog wie bei den Triacylglycerinen (☞ Kap. 16.2.4). Bei der vollständigen Hydrolyse aller Esterbindungen erhält man Glycerin, zwei Moleküle Fettsäure, Phosphorsäure und Cholin. Auch *cyclische Phosphorsäurediester* existieren (*cyclo*-AMP), im Beispiel sind zwei Hydroxygruppen eines Zuckerbausteins verestert. Auch das Rückgrat der DNA besteht aus Phosphorsäurediestern, durch die Phosphatreste werden die Zuckerbausteine verbrückt (☞ Kap. 21.4).



Glycerophospholipide. Lecithin gehört zu den sog. *Glycerophospholipiden*, die für den Aufbau und die Funktion von Zellmembranen wichtig sind. Glycerophospholipide enthalten alle Glycerin-3-phosphat als Baustein. Werden dessen freie OH-Gruppen mit Fettsäuren verestert, entsteht die *Phosphatidsäure*. Die Fettsäurereste R^1 und R^2 sind in der Regel nicht gleich, in Position 2 befinden sich bevorzugt ungesättigte Fettsäuren (☞ Kap. 16.2.4). Am Phosphatrest wird jetzt eine zweite Phosphorsäureester-Bindung ausgebildet mit einer polaren Alkoholkomponente. Hierfür in Frage kommen außer Cholin wie im Lecithin z. B. ein weiteres Molekül *Glycerin*, die Aminosäure *Serin* (☞ Kap. 19.1.1) oder *Inositol-4,5-bisphosphat*. Das *Phosphatidylinositol-4,5-bisphosphat* (PIP_2) ist als Membranbaustein besonders interessant, weil durch eine spezifische *Phospholipase C* bei Bedarf *Diacylglycerin* (DAG) und *Inositol-1,4,5-triphosphat* (IP_3) freigesetzt werden. Beide Spaltprodukte spielen bei der zellulären Signalübertragung eine zentrale Rolle. Neben den Glycerophospholipiden sind auch die *Sphingolipide* wichtige Zellmembranbausteine (siehe Lehrbücher der Biochemie).



Für den Aufbau einer *Zellmembran* ist es wichtig, dass die Membranbausteine in der Regel zwei *hydrophobe* Kohlenwasserstoffketten enthalten und einen *hydrophilen* Kopf (blaue Kugel), bestehend aus einem negativ geladenen Phosphorsäurediester mit einem zusätzlichen polaren Rest (Abb. 17/1a). Man bezeichnet solche Moleküle als amphipathisch (amphiphil). In wässriger Lösung bildet Lecithin in der Regel keine *Mizellen* (Abb. 17/1b) wie die Seifen (☞ Kap. 16.1.3), sondern Lipid-Doppelschichten (Bilayer), die einen Innenraum gegen einen Außenraum als *Membran* abgrenzen können (Abb. 17/1c).

Lipid-Doppelschicht

Die Fähigkeit zur Membranbildung hängt mit der Struktur der Phospholipide zusammen. Die Triebkraft dafür ist die *hydrophobe Wechselwirkung* zwischen den Fettsäureketten. Die Fluidität (Beweglichkeit) einer Membran hängt von der Temperatur und dem Anteil ungesättigter, *cis*-konfigurierter Fettsäuren in den Phospholipiden ab. Je tiefer die mittlere Umgebungstemperatur, desto mehr ungesättigte Fettsäuren sind erforderlich, um eine normale Membranfunktion zu gewährleisten.

Liposom

Ein von einer Doppelschicht umgebenes Bläschen (kugelförmige Doppelschichten) mit einem wassergefüllten Innenraum nennt man *Liposom* (Abb.17/1d). Liposomen dienen u. a. als Modellsysteme für Membranenstudien oder als Transportvehikel für Arzneistoffe.

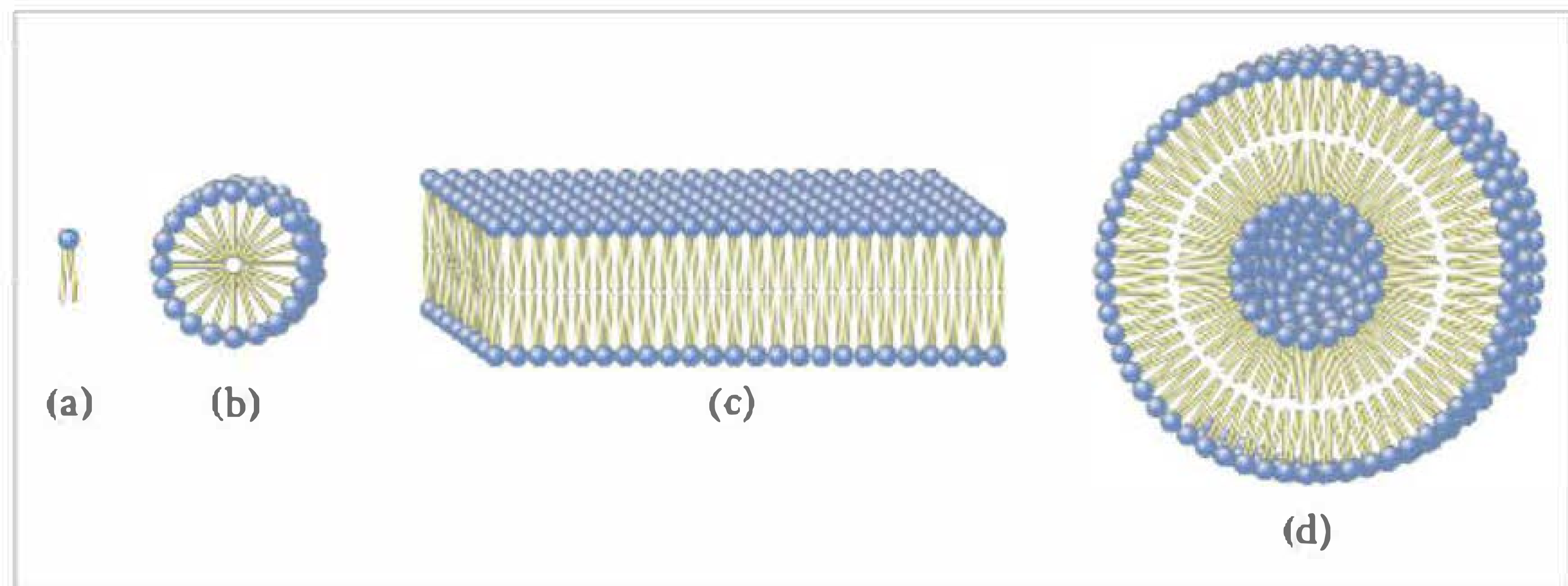
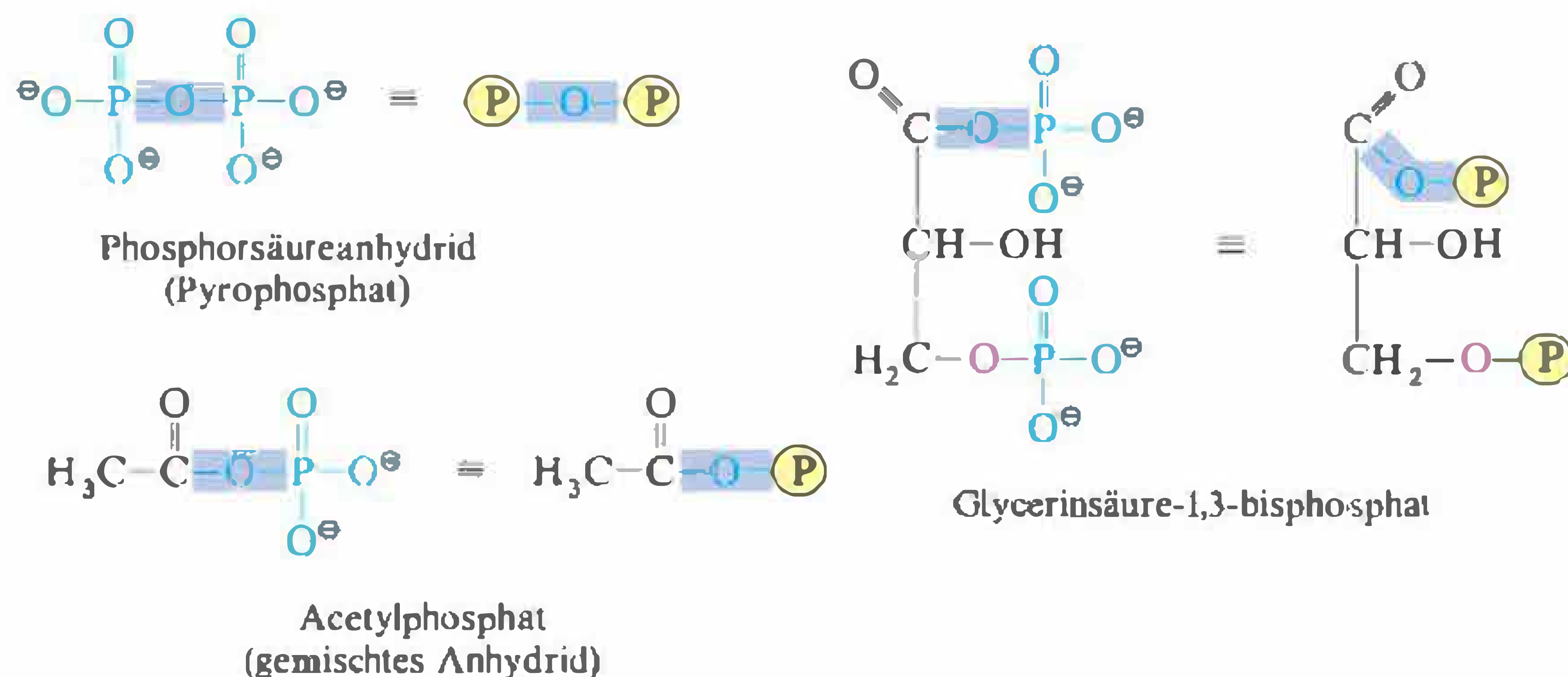


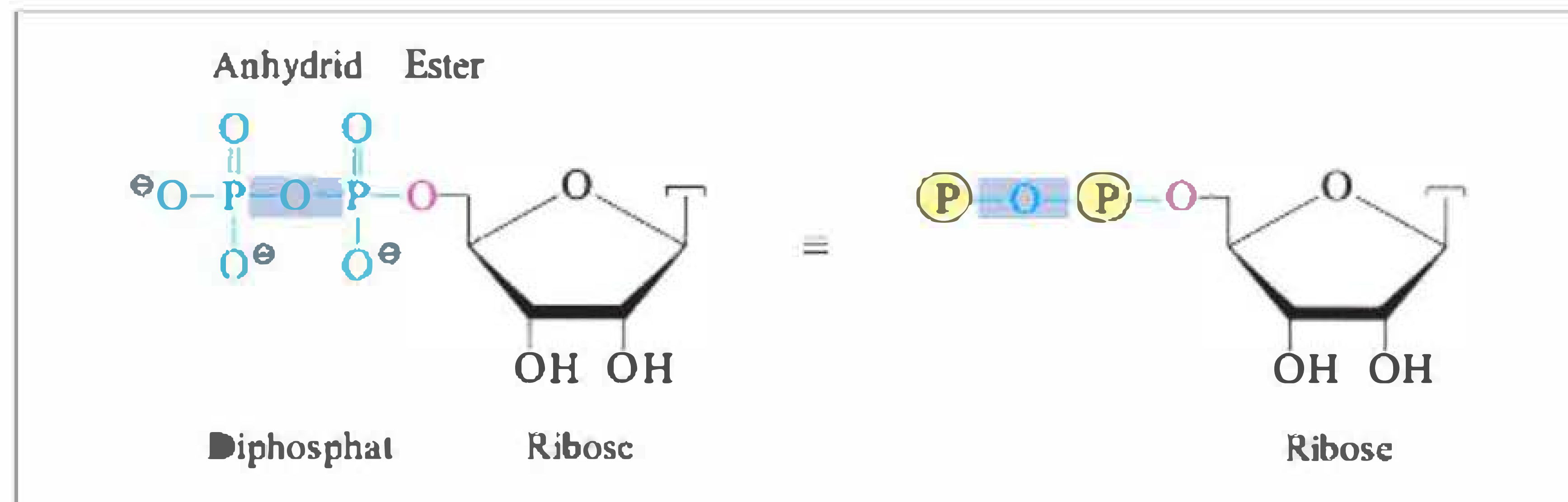
Abb. 17/1 Aggregation von Phospholipiden in wässriger Umgebung. a: Vereinfachte Darstellung eines Phospholipids (zwei Fettsäureketten und ein polarer Kopf); b: Mizelle; c: Lipid-Doppelschicht (Bilayer); d: Liposom. [G170]

Phosphorsäure-anhydride

Phosphorsäureanhydride. Die Phosphorsäureanhydride sind die eigentlichen Energielieferanten im Stoffwechsel (☛ Kap. 17.4). Die Phosphorsäure kann dabei mit sich selbst verbunden sein (Pyrophosphat, Diphosphat, PP_i) oder mit einer Carbonsäure in einem gemischten Anhydrid (z.B. Acetylphosphat). Glycerinsäure-1,3-bisphosphat trägt den unteren Phosphatrest als Monoester, den oberen als gemischtes Anhydrid. Die Anhydridbindung ist blaugrau unterlegt. Zur Vereinfachung der Formelbilder wird der geladene Phosphatrest auch durch Ⓟ abgekürzt.

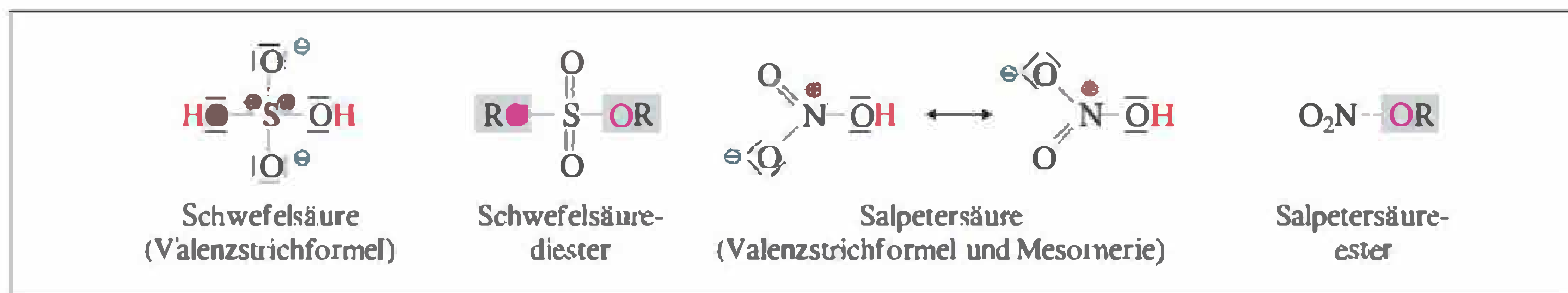


Phosphorsäureanhydride auf Pyrophosphatbasis findet man in der Natur häufig angekoppelt an Zuckerbausteine, z. B. Ribose. Vom Zucker ausgehend, ist der erste Phosphatrest als Ester gebunden, der zweite als Anhydrid, es entsteht ein Diphosphat. Wird ein dritter Phosphatrest als Anhydrid angehängt, kommt man zum Triphosphat (z.B. Adenosintriphosphat, ATP, ☛ Kap. 11.1 und 17.4). Auch Di- und Triphosphate sind durch ihre negativen Ladungen vor einer raschen nichtenzymatischen Hydrolyse geschützt.



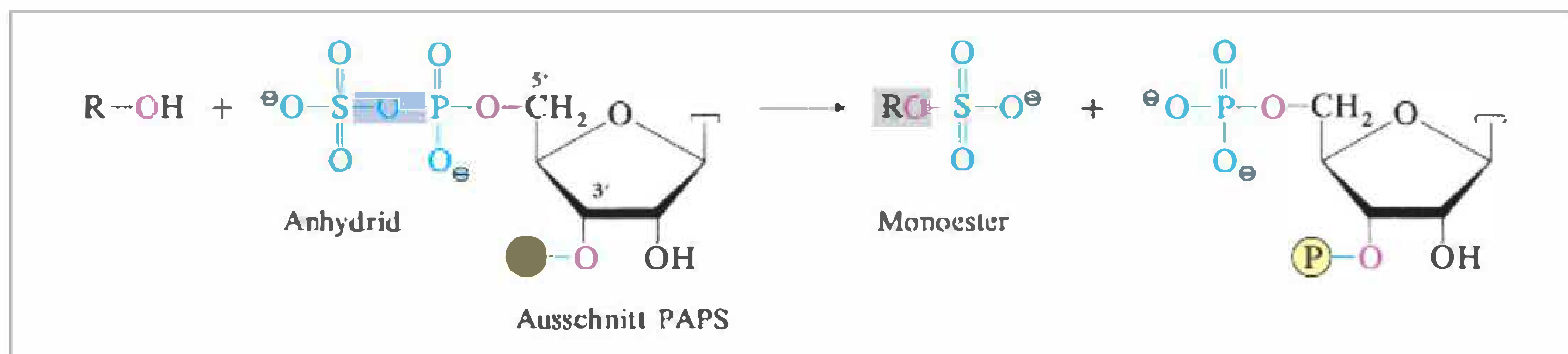
17.3 Schwefel- und Salpetersäure

Valenzstrichformeln. Wie bei der Phosphorsäure (☞ Kap. 17.2) sind korrekte Valenzstrichformeln, in denen die *Oktettregel* für alle beteiligten Atome eingehalten wird, nur möglich, wenn einzelne an den Bindungen beteiligte Atome formal Elektronen abgeben bzw. aufnehmen. Die beteiligten Atome tragen dann *Formalladungen*, die Zahl der Elektronen für das Gesamtmolekül bleibt dadurch unverändert. Bei der *Schwefelsäure* (H_2SO_4) erhält der Schwefel zwei positive Formalladungen, die beiden wasserstofffreien O-Atome jeweils eine negative. Aus den o. g. Gründen verwendet man in den Formeln üblicherweise jedoch S=O-Doppelbindungen. Bei der Salpetersäure ist es etwas anders, weil sich die negative Formalladung durch *Mesomerie* auf beide wasserstofffreie O-Atome verteilt, also keine Unterscheidung der beiden N–O-Bindungen möglich ist. Man umgeht die Schreibweise mit den Ladungen, indem man diesen Teil zur NO_2-Grnppe zusammenfasst.

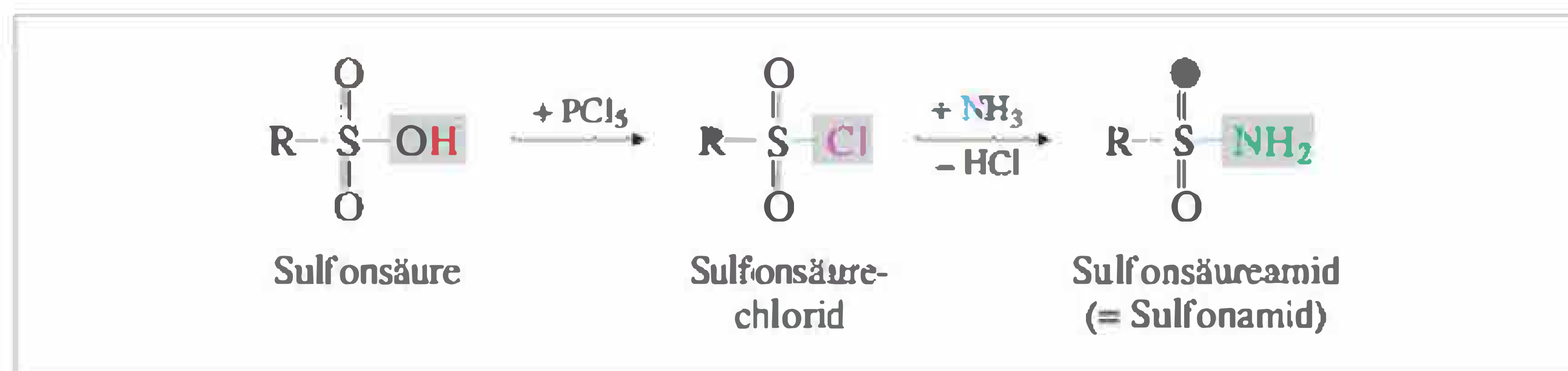


Schwefelsäureester

Schwefelsäureester. Schwefelsäure bildet Mono- und Diester. Monoester reagieren sauer und können, wenn ein lipophiler Alkohol umgesetzt wurde, diesen wasserlöslich machen. Im Stoffwechsel des Menschen spielt dies eine Rolle, um nicht abbaubare Phenole und Alkohole über die Nieren ausscheiden zu können. Der Sulfatrest wird in einer Anhydridbindung aktiviert (PAPS = 3'-Phospho-adenosin-5'-phosphosulfat) und von dort auf die OH-Gruppe eines Alkohols übertragen. Es bildet sich ein Schwefelsäuremonoester.

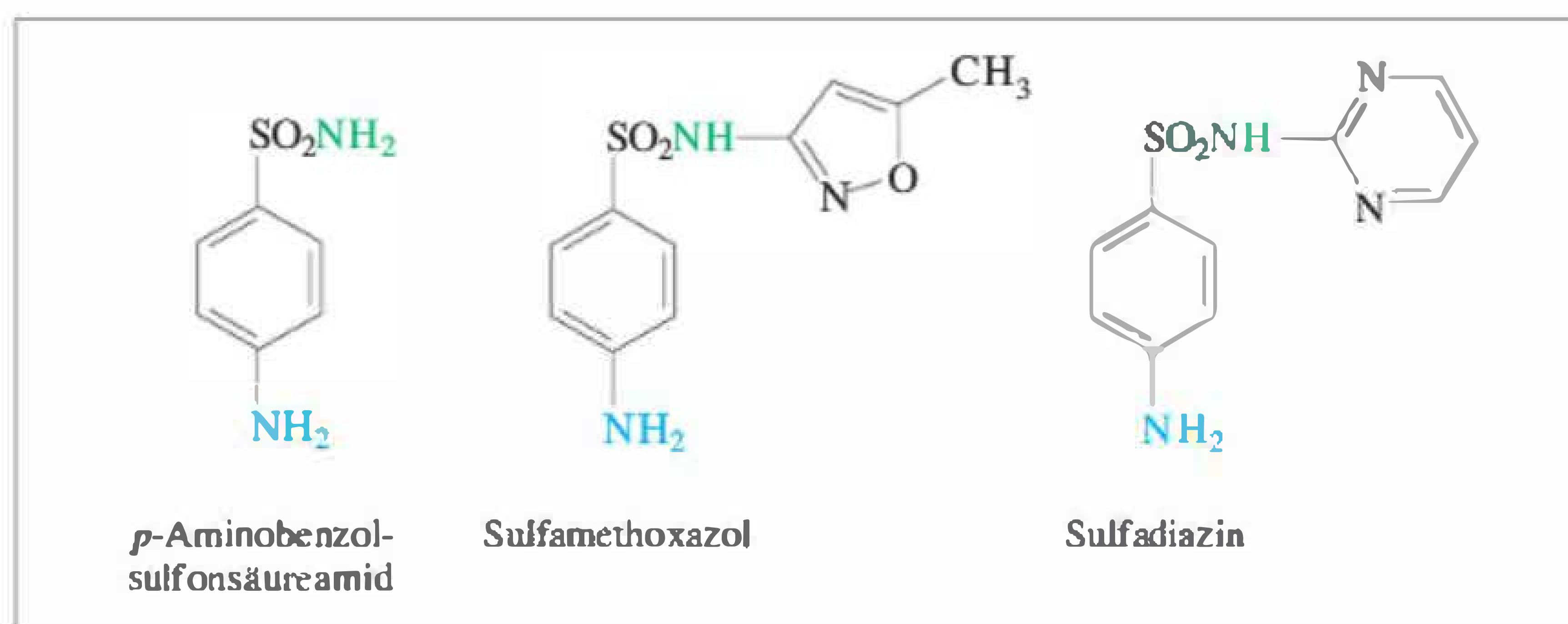


Sulfonsäuren. Eine andere Suhstanzklasse, die sich von der Schwefelsäure ableitet, sind die *Sulfonsäuren* (☞ Kap. 11.7.2), bei denen der organische Rest durch eine C–S-Bindung direkt mit dem Schwefel verbunden ist. Es bleibt nur noch eine OH-Gruppe der Schwefelsäure übrig, die stark acide ist und analog zur OH-Gruppe in Carbonsäuren reagiert. Mit einem Chlorierungsmittel (PCl_5) entsteht das *Sulfonsäurechlorid*, das mit Ammoniak in das *Sulfonsäureamid* übergeht.



Sulfonamide

Sulfonamide. Zu den antibakteriell wirksamen *Chemotherapeutika*, die bei Infektionskrankheiten eingesetzt werden, gehören die sog. *Sulfonamide* (= Sulfonsäureamide). Die wirksame Grundstruktur ist das *p-Amino-benzolsulfonsäureamid*. Die einzelnen Verbindungen unterscheiden sich durch die Substituenten am Amid-N-Atom. Beispiele sind *Sulfamethoxazol* und *Sulfadiazin*.



17



Sulfonamide
Die Sulfonamide, 1935 entdeckt, waren die ersten Verbindungen, die bei Infektionskrankheiten erfolgreich eingesetzt wurden. Sie werden durch chemische Synthese hergestellt und gehören zu den sog. Chemotherapeutika. Wegen fortschreitender Resistenzentwicklung bei Bakterien und unerwünschter Nebenwirkungen wurden die Sulfonamide nach dem Zweiten Weltkrieg zunehmend durch besser wirksame Antibiotika (z.B. *Penicillin, Erythromycin*) ersetzt. Heute werden nur noch solche Sulfonamide therapeutisch genutzt, die sich zur Kombination mit anderen Wirkstoffen (z. B. *Pyrimethamin*) eignen. Das Wirkungsspektrum solcher Präparate beschränkt sich auf einige Bakterien (z.B. *Streptokokken, Pneumokokken, Nocardien*) und Protozoen (z. B. die Erreger der *Toxoplasmose* und *Malaria*). Sulfonamide wirken bakteriostatisch (nicht bakterizid), indem sie bei Bakterien p-Aminobenzoesäure kompetitiv verdrängen und damit die bakterielle *Folsäure-Biosynthese* hemmen (☞ Kap. 21.5). Der Mensch muss Folsäure als Vitamin mit der Nahrung aufnehmen, ist also von dem beschriebenen *Antagonismus* nicht betroffen. Die Dosierung der Sulfonamide liegt bei 0,5–4,0 g täglich. Sie werden bei oraler Gabe vollständig resorbiert und über die Nieren ausgeschieden.

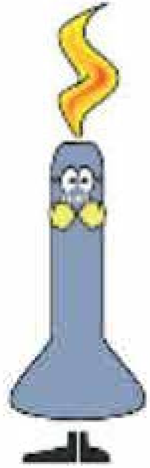
Salpetersäureester und Nitroverbindungen. Die Salze der Salpetersäure (HNO_3), die Nitrate (z.B. KNO_3), sind in der Hydro- und Biosphäre weitverbreitet und nehmen am *Stickstoffkreislauf* auf der Erde teil. Im Stoffwechsel des Menschen spielen die Nitrate keine Rolle, gefährden bei überhöhter Konzentration (>50 mg/L) im Trinkwasser jedoch die Gesundheit.

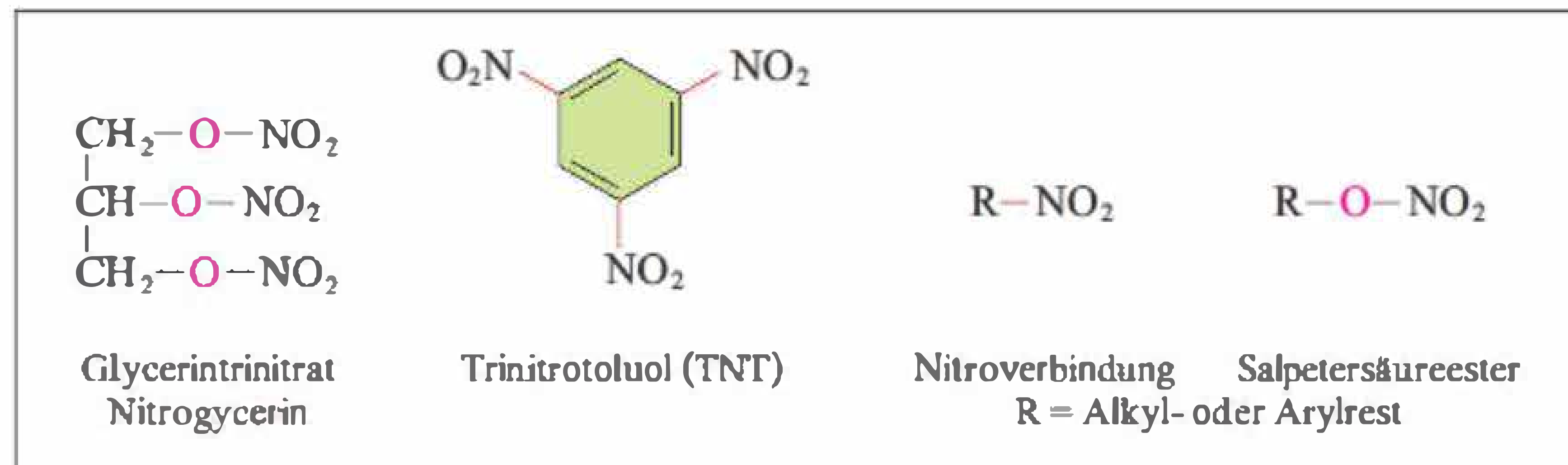
Glycerintrinitrat

Werden alle drei OH-Gruppen des Glycerins mit Salpetersäure verestert, entsteht der Sprengstoff Glycerintrinitrat (Nitroglycerin, Glyceroltrinitrat), in Kieselgur eingelagert liegt *Dynamit* vor. Interessanterweise ist dieser Salpetersäureester auch ein Arzneimittel (Nitrospray), z. B. bei Angina pectoris, weil im Stoffwechsel rasch *Stickstoffmonoxid* (NO) entsteht, das gefäßerweiternd wirkt (☞ Kap. 9.6.2 und 10.6).

Mit Salpetersäure lässt sich auch eine elektrophile Substitution an aromatischen Verbin-

dungen durchführen (☞ Kap. 11.7.2). Als Beispiel dient *Trinitrotoluol* (TNT), das ebenfalls als Sprengstoff genutzt wird. Hier ist die NO_2-Gruppe jedoch direkt mit dem C-Atom eines organischen Restes verknüpft, es liegt eine Nitroverbindung vor. Die Bezeichnung für das oben genannte Nitroglycerin ist im Grunde falsch, weil es sich nicht um eine Nitroverbindung, sondern um einen Ester der Salpetersäure handelt.





17.4 Gibbs-Energie der Hydrolyse

In Kapitel 6.4.4 hatten wir gesehen, dass die Änderung der Gibbs-Energie (ΔG) eine wichtige *thermodynamische Größe* ist, die über die *Triebkraft* einer chemischen Reaktion Auskunft gibt. Nur wenn ΔG unter den gegebenen Bedingungen negativ ist, läuft eine Reaktion freiwillig ab.

Für eine Reaktion unter Standardbedingungen wird ΔG^0 angegeben. In der Biochemie hat es sich eingebürgert, die Änderung von Gibbs-Energie unter Standardbedingungen auf pH = 7 zu beziehen, was eher den physiologischen Gegebenheiten entspricht. Auf die biochemischen Standardbedingungen bezogen, definiert man $\Delta G^{0'}$-Werte.

Gibbs-Energie der Hydrolyse

Für einige wichtige Hydrolyse-Reaktionen sind in Tabelle 17/1 die $\Delta G^{0'}$-Werte angegeben. Die Werte sind ein Maß für die Reaktivität eines bestimmten Eduktes gegenüber Wasser. Man sieht, dass alle Hydrolysen *exergon* sind, besonders bei den Anhydriden, dem Phosphoenolpyruvat und Acetyl-SCoA. Die meisten Reaktionen laufen jedoch ohne Katalysator nicht ab, d. h., die Edukte sind *kinetisch stabil*. Dies ist insbesondere bei den Phosphaten von Bedeutung und hängt mit deren negativer Ladung zusammen, die einen nucleophilen Angriff des Wassers verhindert.

Gekoppelte Reaktionen. In der Natur ist die Stabilität der „energiereichen" Phospbatverbindungen von großem Nutzen, da die „gespeicherte" Energie durch *Kopplung von Reaktionen* dort eingesetzt werden kann, wo sie für den Aufbau von Biomolekülen benötigt wird. Das Leben auf der Erde hätte sich nicht so entwickeln können, wenn die in den Verbindungen enthaltene Energie unkontrolliert durch Hydrolyse freigesetzt und damit vergeudet würde.

Tab. 17/1 Gibbs-Energie ($\Delta G^{0'}$) der Hydrolyse für einige Säurederivate.

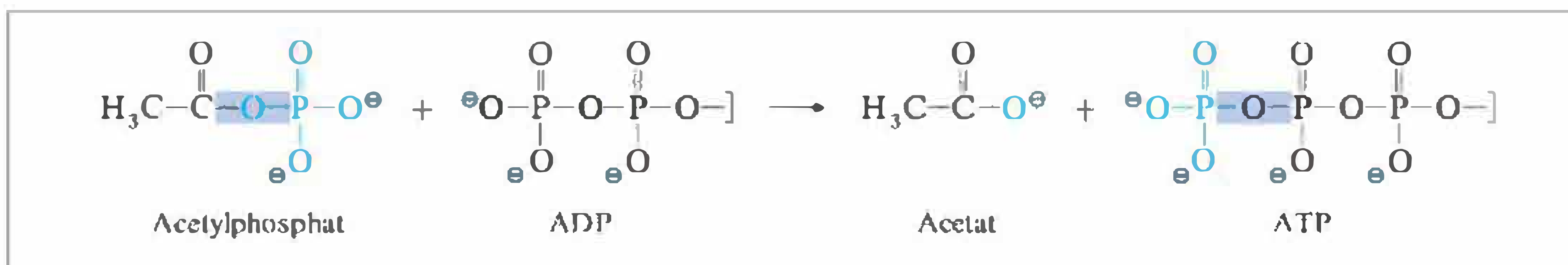
Ausgangsstoff (Edukt)	Produkte	$\Delta G^{0'}$ (kJ/mol)
Acetanhydrid	2 Acetat	−91
Phosphoenolpyruvat	Pyruvat + Phosphat	−62
Acetylphosphat	Acetat + Phosphat	−42
Acetyl-SCoA	Acetat + Thiol (Coenzym A)	−33
Pyrophosphat	2 Phosphat	−33
ATP	ADP + Phosphat	−30
ATP	AMP + Pyrophosphat	−30
Essigsäureethylester	Acetat + Ethanol	−20
Glycerin-3-phosphat	Glycerin + Phosphat	−9

Verwendet man die Werte aus Tabelle 17/1, so ergibt sich, dass *Acetylphosphat* mit ADP zu *ATP* und Acetat reagieren kann:


Acetylphosphat ⟶ Acetat + Phosphat $\Delta G^{0'} = -42$ kJ/mol
ADP + Phosphat ⟶ ATP $\Delta G^{0'} = +30$ kJ/mol


Acetylphosphat + ADP ⟶ Acetat + ATP $\Delta G^{0'} = -12$ kJ/mol

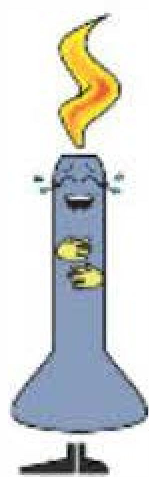
Die Gesamtreaktion ist exergon, kann also in Anwesenheit geeigneter Enzyme stattfinden. Ein Teil der Energie, die im Acetylphosphat steckt, ist dann im ATP gespeichert. In der ATP-Formel ist nur die neu entstandene Anhydridbindung markiert.



Da die Übertragung von Phosphatresten von einer zur anderen Verbindung im Stoffwechsel eine große Rolle spielt, schreibt man den Phosphaten ein „Phosphatgruppen-Übertragungspotenzial" zu. Dieses ist umso größer, je negativer die Gibbs-Energie der Hydrolyse ist. Phospboenolpyruvat hat ein hohes Übertragungspotenzial, gefolgt von den Phosphorsäureanhydriden (z.B. ATP). Bei den normalen Phosphorsäureestern (z.B. Glycerin-3-phosphat) ist das Übertragungspotenzial klein. Die Richtung der Übertragung lässt sich anhand der thermodynamischen Daten vorhersagen.

Phosphor ist ein „anfeuerndes Element"

Organische und anorganische Phosphate sind ein wesentlicher Bestandteil aller Organismen. Phosphorreich sind *Gehirn*, *Nervenzellen*, *Muskeln*, *Sperma* und *Blut*. Die Hauptmenge des Körperphosphats (80–85%) befindet sich im *Knochen* (Hydroxylapatit). Es gibt einen Phosphatstoffwechsel, d.h., es muss täglich etwa 1 g Phosphat aufgenommen werden, eine entsprechende Menge wird über Darm und Nieren ausgeschieden.



Der Phosphor als Element wurde ausgangs des 17. Jahrhunderts aus Urin hergestellt (später aus Knochen). Der weiße Phosphor leuchtet (Phosphoreszenz) und ist giftig. Er wird unter Wasser aufbewahrt, weil er sich an der Luft entzündet. Der Name „Phosphor" (vom griechischen *Lichtträger*) charakterisiert das Element. Phosphor und seine Verbindungen lenken die Aktivität des Stoffwechsels. ATP ist der universelle *Energieträger*, für die Funktion von Gehirn- und Nervenzellen spielen *Phospholipidmembranen* eine wichtige Rolle, *Enzyme* werden über angehängte Phospbatreste reguliert und alle Nucleinsäuren (DNA, RNA) benötigen Phosphat als *Gerüstbaustein*.

Der Phosphatrest zeigt im Zellstoffwechsel größte Beweglichkeit, ohne sich selbst dabei zu verwandeln. Verändert werden der Ladungszustand und die Bindungsenergie in unmittelbarer Nähe. Der Phosphatrest wird zwischen Molekülen verschiedener Substanzklassen hin- und hergereicht in Prozessen des Knüpfens und Lösens kovalenter Bindungen am Phosphatrest. Dieser Tatbestand im Materiellen spiegelt sich in der Aktivität des Menschen, seiner Beweglichkeit und Tatkraft wider. Zu viel Phosphor fördert Überaktivität, zu wenig Phosphor *(Hypophosphatämie)* ruft rasch schwere klinische Symptome hervor, z.B. durch Veränderungen im Zentralnervensystem, im Blut und in den Muskeln – alles Bereiche, die mit der inneren und äußeren Aktivität des Menschen verbunden sind.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
Harnstoff – Harnsäure – Phosphorsäureester – Lipid-Doppelschicht – Phosphorsäureanhydride – ATP – Phosphatgruppen-Übertragungspotenzial – Schwefelsäureester – Sulfonamide – Gibbs-Energie der Hydrolyse – gekoppelte Reaktionen.

Aufgaben

1. Was hat *Phosgen* mit Phosphor zu tun?
2. Welche Verbindung entsteht bei der Umsetzung von *Phosgen* mit a) Ethanol und b) Cyclohexylamin?
3. *Harnstoff* reagiert mit *Malonsäurediethylester* in Gegenwart von Natriumethanolat unter Abspaltung von zwei Molekülen Ethanol zu einer cyclischen Verbindung. Formulieren Sie diese!
4. Warum ist Harnstoff in wässriger Lösung neutral?
5. Benennen Sie die Strukturelemente eines *Phospholipids* am Beispiel des Lecithins! Warum sind Phospholipide *amphiphil?*
6. Welche Strukturen haben a) Cholinphosphat, b) Glycerinaldehyd-3-phosphat (GAP) und c) Dihydroxyacetonphosphat (DHAP)?
7. Formulieren Sie, ausgehend von einem primären Alkohol ($R{-}CH_2OH$), ein *Triphosphat*!
8. Warum werden *Phosphorsäureester* und *-anhydride* in den Zellen nicht durch das anwesende Wasser hydrolysiert?
9. Warum ist Gibbs-Energie der Hydrolyse ($\Delta G^{0'}$) beim *Phosphoenolpyruvat* (PEP) größer als beim *ATP*, obwohl im ersten Fall nur ein Phosphorsäureester, im zweiten ein Phosphorsäureanhydrid gespalten wird?
10. Der Thioester Acetyl-Coenzym A (☞ Kap. 16.2.5) ist etwa so energiereich wie ATP. Vergleichen Sie die $\Delta G^{0'}$-Werte aus Tabelle 17/1. Was könnte der Grund sein?
11. Ist die Reaktion von Acetyl-CoA mit Cholin (☞ Kap. 16.2.5) endergon oder exergon?
12. Formulieren Sie den Schwefelsäuremonoester des *Cholesterins*! Wie beurteilen Sie seine Löslichkeit im Vergleich zum Cholesterin?
13. Schreiben Sie *p-Aminobenzoesäure* und *p-Amino-benzolsulfonsäureamid* nebeneinander auf und formulieren Sie jeweils das Anion! Dazu müssen Sie wissen, dass die NH_2-Gruppe des Sulfonamids acide ist. Vergleichen Sie die Anionen!
14. Wie viel Phosphat muss der Mensch täglich aufnehmen? Wo befindet sich die Hauptmenge im Körper?
15. Welche Struktur haben Methylnitrat und Nitromethan?

KAPITEL

18 Stereochemie

Orientierung

Von vielen dreidimensionalen Körpern existiert ein Spiegelbild, das sich mit dem ursprünglichen Bild nicht zur Deckung bringen lässt. Die beiden Fotos in Abbildung 18/1 zeigen solche Situationen: Die Porzellankatzen sind ebenso wie die abgebildeten Hände nicht gleich, es stehen sich Bild und Spiegelbild gegenüber. Ähnliche Situationen gibt es in der *Natur* z.B. bei Schneckenhäusern oder Kletterpflanzen, in der *Technik* z.B. bei Gewindeschrauben oder in der *Architektur* z.B. bei Wendeltreppen, die links oder rechts herum hochgehen. Die zugrunde liegende *Spiegelsymmetrie* bestimmt auch den Körperbau und die Umgebung des Menschen. Es ist keineswegs gleichgültig, wie herum Sie im Winter Ihre Handschuhe anziehen. Nur einer der Handschuhe passt auf die rechte Hand.



Abb.18/1 Darstellungen von Bild und Spiegelbild. [M491]

Spiegelsymmetrie ist nicht allein eine Eigenschaft makroskopischer Gebilde, sie existiert auch auf der Ebene der Moleküle, z.B. dort, wo sich tetraedrische Kohlenstoffatome ihre Umgebung schaffen. Dies kann man mit den Augen nicht unmittelbar sehen, es lassen sich jedoch die Eigenschaften von Substanzen, die aus spiegelsymmetrischen Molekülen aufgebaut sind, und deren Wechselwirkungen z.B. mit Enzymen studieren. Wir schauen dies aus dem Blickwinkel der Chemie an, indem wir Molekülmodelle verwenden und uns auf diesem Weg die molekularen Grundlagen für das erarbeiten, was man als Chiralität (= *Händigkeit*, von griech. *cheir* = Hand) bezeichnet. Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Wann ist ein Molekül chiral?
- Was bedeutet es, wenn eine Substanz als optisch aktiv bezeichnet wird?
- Was sind Enantiomere und Diastereomere?
- Wie kennzeichnet man Chiralität im Namen einer Substanz?
- Was bedeutet das Schlüssel-Schloss-Prinzip im Wechselspiel zwischen chiralen Substanzen und Enzymen?

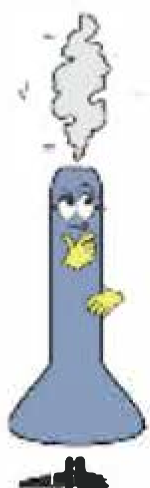
18.1 Verbindungen mit einem Chiralitätszentrum

18.1.1 Grundbegriffe

Enantiomere. Moleküle erstrecken sich in alle drei Raumrichtungen, sie werden am besten durch raumerfüllende *Molekülmodelle* dargestellt (☛ Kap. 11.2.3). Von einigen der bisher besprochenen Verbindungen wollen wir solche Modelle genauer betrachten. Dabei können wir Entdeckungen mit weitreichenden Konsequenzen machen. So lassen sich z.B.

von der *Milchsäure* zwei verschiedene Formen aufbauen, wenn man von der Konstitutionsformel ausgeht. Die eine Form ist das *Spiegelbild* der anderen, und wir können beide durch Drehen und Wenden nicht zur Deckung bringen. Man bezeichnet die beiden Formen als **Enantiomere**.

Enantiomere

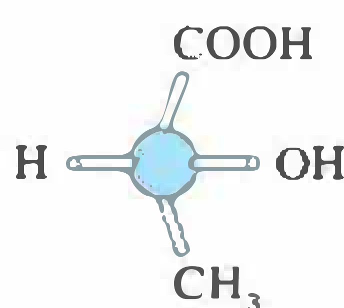


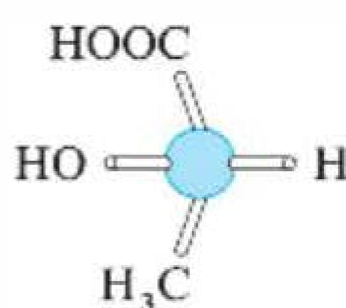
Konstitutionsformel:



Milchsäure

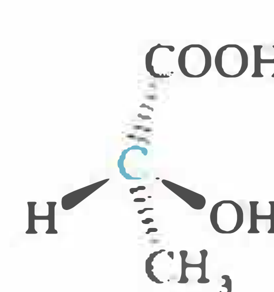
Stereoformeln der enantiomeren Milchsäure-Moleküle:

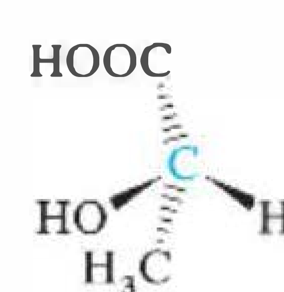




Spiegelebene

(Darstellung vom Molekülmodell abgeleitet)





Spiegelebene

(Keilstrich-Darstellung)

Chiralitätszentrum. Die beiden *enantiomeren* Milchsäure-Moleküle verhalten sich zueinander wie unsere linke und rechte Hand. Man bezeichnet deshalb Moleküle, von denen es ein nicht deckungsgleiches Spiegelbild gibt, auch als **chiral**. In der Milchsäure ist das C-Atom in Position 2 sp^3-hybridisiert (tetraedrisch) und mit vier verschiedenen Substituenten verbunden. Dieses C-Atom ist ein **Chiralitätszentrum**, es ist für die Chiralität (Händigkeit) des Moleküls verantwortlich. Ein vierfach verschieden substituiertes C-Atom wird auch als *asymmetrisches C-Atom* bezeichnet.

chiral

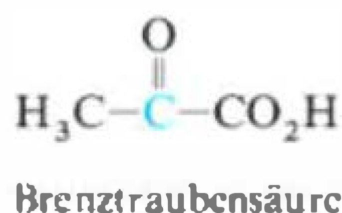
Chiralitätszentrum



Ein sp^3-C-Atom mit vier verschiedenen Substituenten bezeichnet man als **Chiralitätszentrum** (asymmetrisches C-Atom, stereogenes Zentrum).

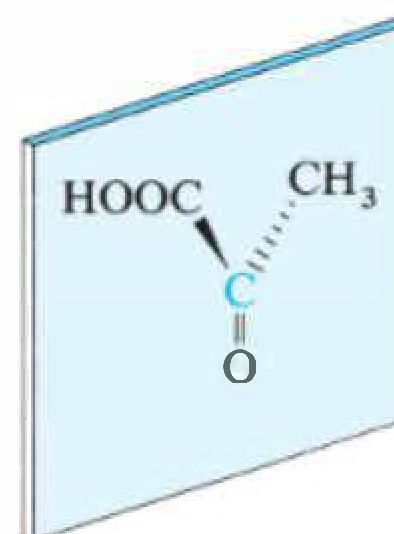
Prochiralität

Prochiralität. Betrachten wir als Nächstes ein Modell der *Brenztraubensäure.* Hier stehen drei verschiedene Substituenten an einem trigonalen sp^2-C-Atom. Es gibt kein Chiralitätszentrum, das Molekül ist *achiral*, d. h., Bild und Spiegelbild des Moleküls sind deckungsgleich. Das Molekül hat aber zwei verschiedene Seiten, denn wenn wir uns von rechts dem Carbonyl-C-Atom nähern, haben wir ein anderes Bild vor uns (CH_3 rechts, COOH links), als wenn wir uns von links nähern (CH_3 links, COOH rechts). Ein geeigneter Reaktionspartner (z. B. ein Enzym) kann die beiden Seiten unterscheiden.



Brenztraubensäure

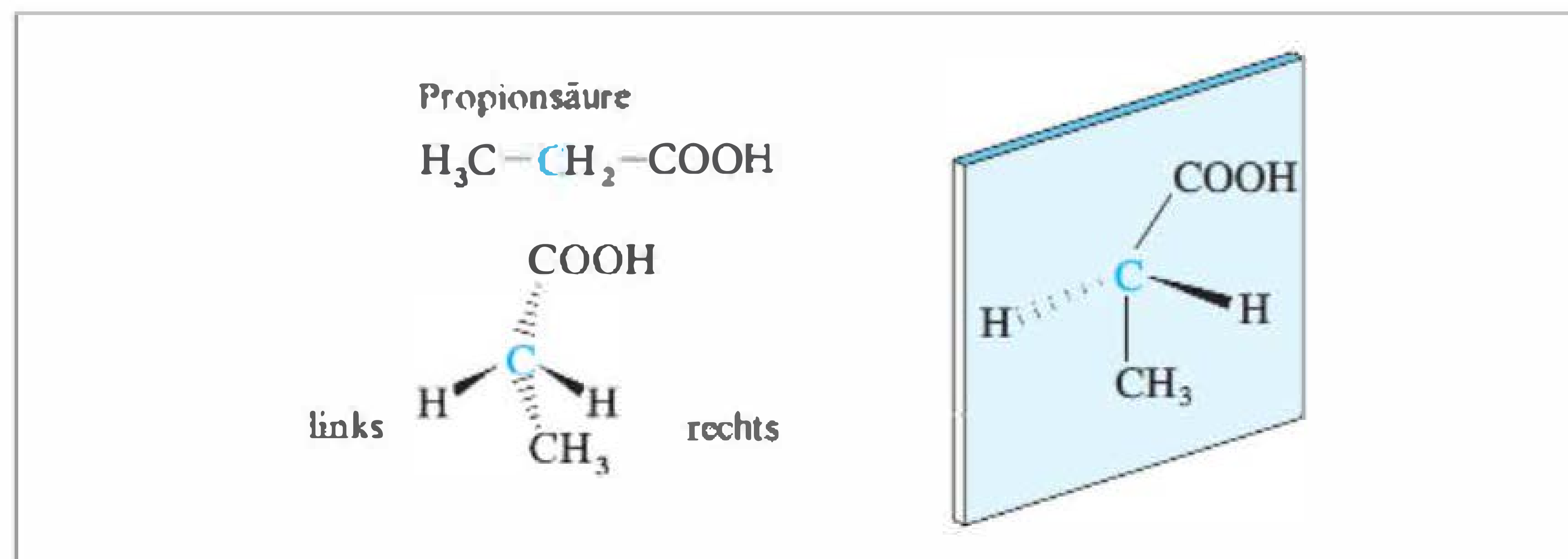
links



rechts

Ähnlich sind die Verhältnisse bei der *Propionsäure.* In Position 2 befindet sich ein tetraedrisches sp^3-C-Atom, das nur drei verschiedene Substituenten trägt (die H-Atome sind doppelt vorhanden). Damit ist Propionsäure *achiral.* Dennoch können wir die beiden H-Atome der CH_2-Gruppe in Position 2 unterscheiden. Je nachdem, ob wir das Molekül

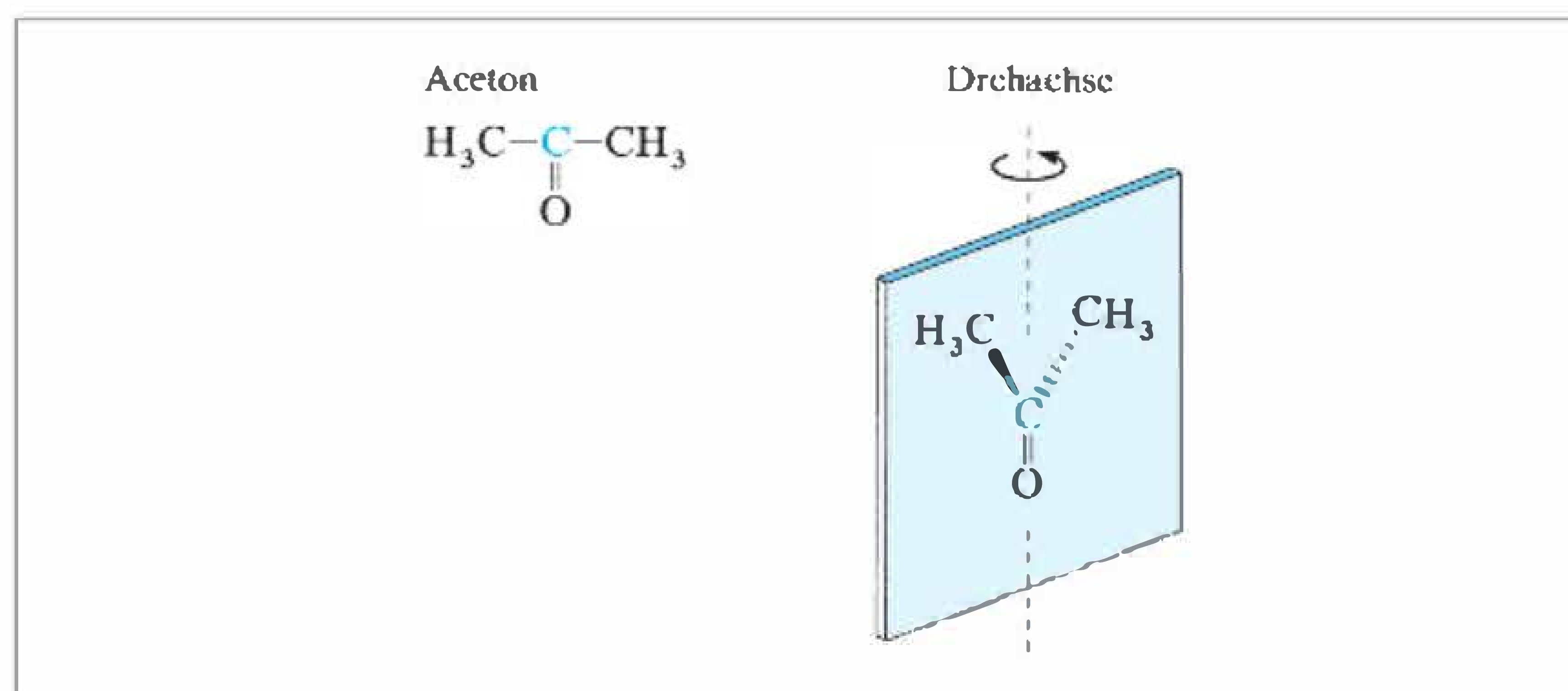
von rechts oder von links anschauen, ist die räumliche Anordnung des jeweils vorderen H-Atoms zu den Substituenten COOH und CH_3 verschieden.



Brenztraubensäure und Propionsäure sind Beispiele für achirale Verbindungen, bei denen man jedoch eine rechte und linke Molekülseite unterscheiden kann. Bei der CH_2-Gruppe der Propionsäure genügt es, ein H-Atom z. B. gegen OH auszutauschen, um ein Chiralitätszentrum zu erhalten, bei der Carbonylgruppe der Brenztraubensäure genügt die Addition von Wasserstoff an die C=O-Doppelbindung. Man bezeichnet das tetraedrische C-Atom der CH_2-Gruppe bzw. das trigonale C-Atom der Carbonylgruppe als prochiral oder spricht von einem *Prochiralitätszentrum*. Der Begriff „prochiral" bezieht sich vornehmlich auf einzelne C-Atome, nicht auf ganze Moleküle.

prochiral

Das Aceton-Molekül ist wie Brenztraubensäure *achiral*, hat jedoch eine höhere Symmetrie als diese. Neben einer Symmetrieebene durch die drei C-Atome verfügt es zusätzlich über eine zweizählige Drehachse, d.h., durch Drehung um 180° um die angegebene Achse erhält man ein deckungsgleiches Molekül. Im Aceton lassen sich die rechte und linke Molekülseite nicht mehr unterscheiden, deshalb ist das Carbonyl-C-Atom – anders als in der Brenztraubensäure – nicht mehr prochiral.



18.1.2 Optische Aktivität

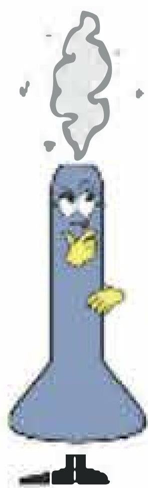
Die reinen Enantiomere einer Verbindung (z. B. der Milchsäure) haben dieselben *physikalischen Eigenschaften* wie z.B. Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit, IR-Spektrum oder NMR-Spektrum. Unterscheiden kann man sie nur mit Hilfe einer *chiralen* physikalischen Messmethode. Solche Methoden bauen auf *polarisiertem* Licht auf.

Polarimeter. In einem Polarimeter wird der Winkel α gemessen, um den die Schwingungsebene des linear polarisierten Lichts beim Durchtritt durch die Lösung einer chiralen Substanz gedreht wird. Der Wert hängt von der Konzentration der Lösung *(c)* und der Struktur der Substanz ab. Aber auch die Länge der Messzelle, die Wellenlänge des Lichts sowie Temperatur und Lösungsmittel spielen eine Rolle. Um vergleichen zu können, hat

spezifische Drehung

man die spezifische Drehung, den sog. Drehwert, als Standard für die optische Aktivität einer Verbindung eingeführt. Eine Drehwertangabe sieht z.B. wie folgt aus:

> **!** Angabe einer spezifischen Drehung: $[\alpha]_D^{25} = +155{,}5$ ($c = 0{,}75$, Wasser)



Die Messlösung, die zu diesem Wert führte, befand sich in einer Messzelle von 10 cm (= 1 dm) Länge, hatte eine Temperatur von 25 °C und wurde mit polarisiertem Licht der D-Linie ($\lambda = 589$ nm) einer Natriumlampe durchstrahlt. Die Substanz lag in Wasser gelöst vor, die Konzentration betrug 0,75 g in 100 mL. Die Ebene des polarisierten Lichtes drehte sich im Uhrzeigersinn (+, rechts). Die spezifische Drehung einer chiralen Verbindung gehört wie Schmelz- und Siedepunkt zu den physikalischen Konstanten.

Optische Aktivität. Eine Substanz, die eine spezifische Drehung aufweist, wird als *optisch aktiv* bezeichnet. Enantiomere einer Verbindung, z. B. der Milchsäure, sind beide optisch aktiv. Ihre Lösungen drehen die Ebene des polarisierten Lichts um denselben Betrag, jedoch in verschiedener Richtung, d. h., die Drehwerte tragen einmal „+" und einmal „–" als Vorzeichen. Sie sind optische Antipoden. Zur genauen Charakterisierung von Enantiomeren wird häufig das Vorzeichen ihrer spezifischen Drehung vor den Namen gesetzt, z. B. (+)-Milchsäure oder (–)-Glycerinaldehyd.

Antipoden

Neben der spezifischen Drehung wird auch der *Circulardichroismus* (CD) herangezogen, bei dem das Licht zusätzliche Auskünfte über die Chiralität eines Moleküls geben kann. Das Licht enthält chirale Elemente, die im Polarimeter oder CD-Spektrometer die Basis für die Messung sind. Wie chirale Lichtanteile mit chiralen Molekülen wechselwirken, ist unklar. Umgekehrt kann man fragen, ob die Bevorzugung einer bestimmten molekularen Chiralität auf der Erde (z. B. bei Aminosäuren und Zuckern) nicht Auswirkungen des Lichtes sein könnten. Man weiß heute, dass ohne Einwirkung von Chiralität aus der Umgebung beim Aufbau von Molekülen immer nur Racemate (☞ Kap. 18.2.2) entstehen.

18.1.3 Chirale Erkennung und Stereoselektivität

Wie sich die Enantiomere einer chiralen Verbindung bei einer chemischen Reaktion verhalten, hängt allein vom Reaktionspartner ab. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten:

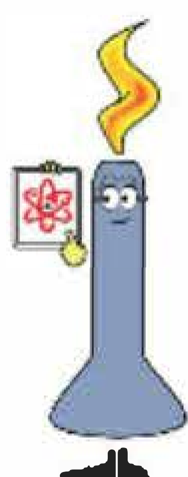
1. Der Reaktionspartner ist *achiral*, die Enantiomere reagieren *gleich*.
2. Der Reaktionspartner ist *chiral*, die Enantiomere reagieren sehr *unterschiedlich*. Im Extremfall wird nur eines der Enantiomeren umgewandelt, das andere bleibt unverändert.

Enzyme, die in allen Lebenszusammenhängen wirksamen Biokatalysatoren auf Proteinbasis, sind chirale Moleküle, die zwischen den Enantiomeren eines chiralen Substrates oder der linken bzw. rechten Seite prochiraler C-Atome in einem Molekül unterscheiden können. Enzyme ermöglichen eine chirale Erkennung. Dieser Vorgang ist für das Leben auf der Erde von größter Bedeutung, damit nur das zueinanderfindet, was auch zueinander passt. So können die biochemischen Prozesse geordnet ablaufen und in der „Molekülsuppe" einer lebenden Zelle wird kein chemisches Reaktionschaos angerichtet.

chirale Erkennung

Stereoselektivität. Dass eine Verbindung wie Pyruvat ein Prochiralitätszentrum enthält, spielt erst dann eine Rolle, wenn dieses Molekül auf ein Enzym trifft. Für die Reduktion des Pyruvats an der Ketogruppe bedeutet das: Die *Lactatdehydrogenase* (LDH) im *Muskel* gibt nur von oben Wasserstoff (als Hydrid-Ion $H^{\ominus}$) an das Carbonyl-C-Atom ab, es entsteht (+)-Milchsäure (Fleischmilchsäure) (Abb. 18/2). Das entsprechende Enzym der *Milchsäurebakterien* lagert nur von unten Wasserstoff an das Carbonyl-C-Atom des Pyruvats an, man erhält (–)-Milchsäure (Gärungsmilchsäure). Beide *Lactatdehydrogenasen* arbeiten somit stereoselektiv, da sie nur eines der beiden enantiomeren Milchsäure-Moleküle aufbauen. Die Selektivität beträgt jeweils 100%. Reduziert man die Ketogruppe der Brenztraubensäure dagegen mit einem achiralen chemischen Reagenz (z.B. $NaBH_4$), so entsteht ein 1 : 1-Gemisch der Enantiomere der Milchsäure, ein *Racemat*. Für achirale Reagenzien gibt es an der Brenztraubensäure keine Vorzugsrichtung.

stereoselektiv



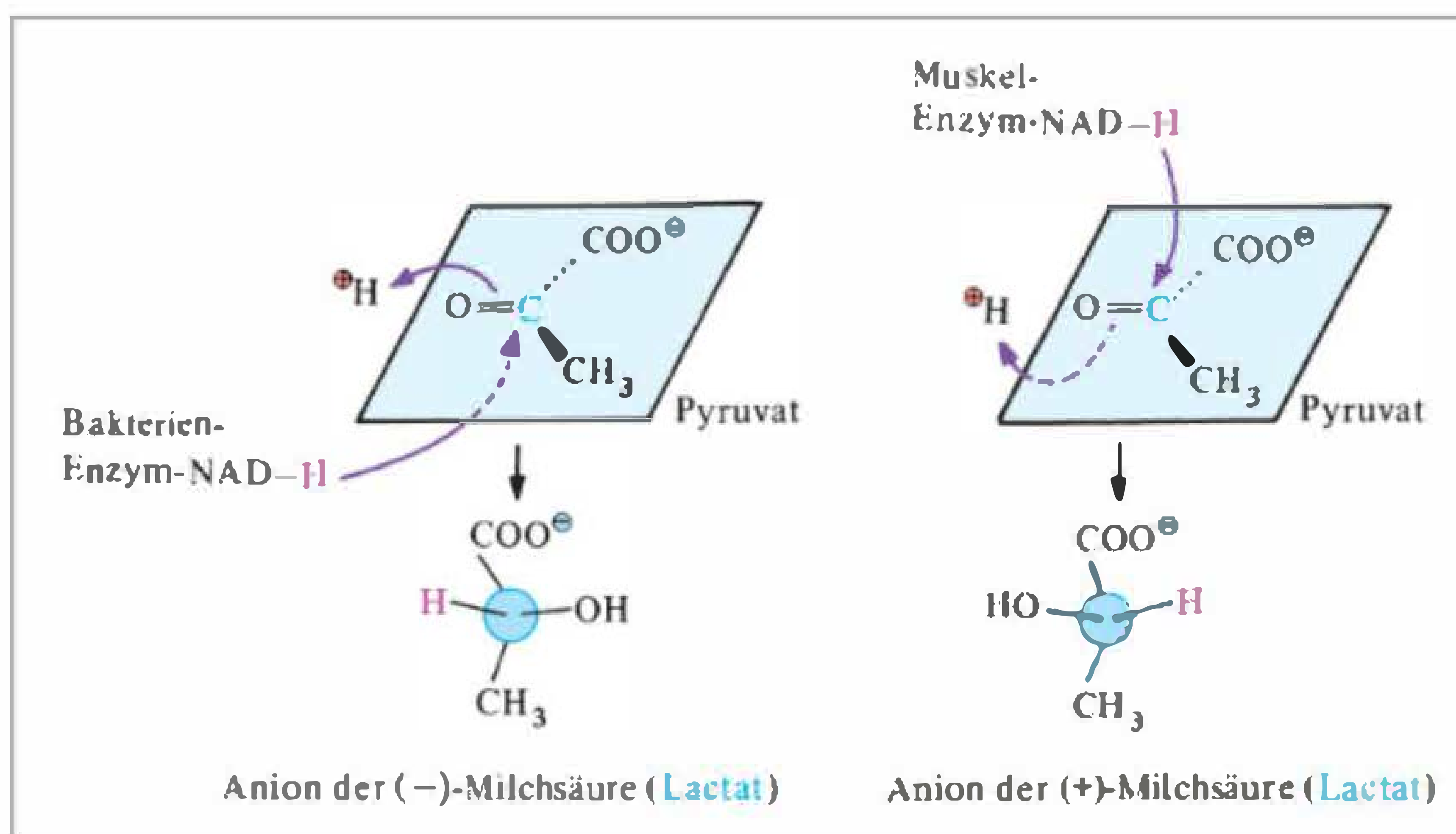


Abb. 18/2 Stereoselektive Reduktion von Brenztraubensäure (Pyruvat) mit dem Enzym-NADH-Komplex. Angriff des Hydrid-Ions von unten liefert (–)-Milchsäure (Lactat), Angriff von oben (+)-Milchsäure (Lactat).

Man kann beide *Lactatdehydrogenasen* auch nehmen, um Milchsäure wieder zu Brenztraubensäure zu oxidieren (= dehydrieren). Das Enzym aus dem Muskel setzt nur die (+)-Milchsäure um, das Enzym aus Milchsäurebakterien nur die (–)-Milchsäure. Milchsäure ist in beiden Fällen das Substrat der Enzyme. Um genau zu sein, muss man also angeben oder wissen, für welches der Enantiomere ein bestimmtes Enzym zuständig ist.

Enzyme

! Enzyme sind chirale Biokatalysatoren. Sie können zwischen chiralen Reaktionspartnern auswählen oder die Bildung von Metaboliten mit definierter Chiralität steuern.

stereospezifisch

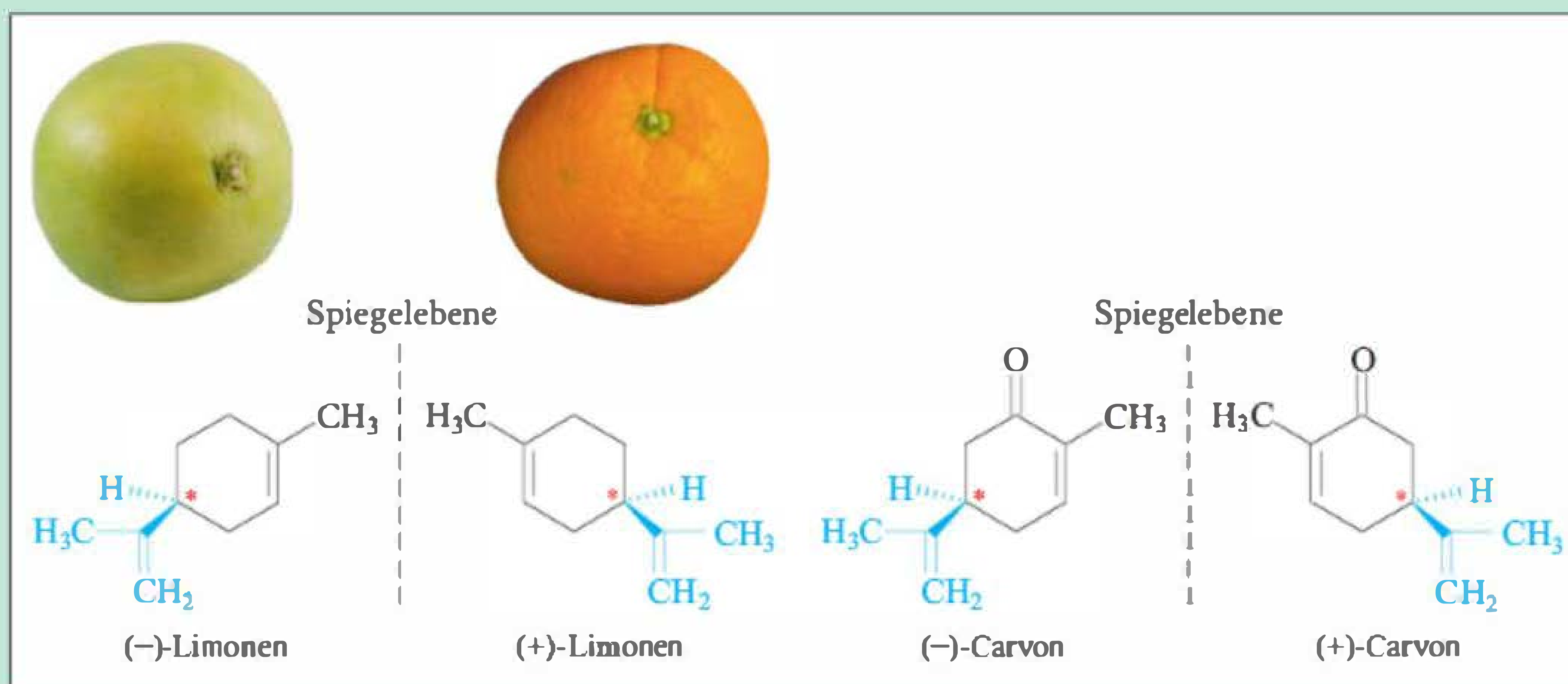
Eine Reaktion verläuft stereoselektiv, wenn von den beiden möglichen Enantiomeren nur eines entsteht, z.B. bei der Reduktion der Brenztraubensäure zur Milchsäure. Enzyme arbeiten im doppelten Sinn stereoselektiv, sowohl bei der Produktbildung als auch bei der Substratauswahl, wie die Rückreaktion von der Milchsäure zum Pyruvat zeigt. Nun gibt es für chemische Reaktionen zusätzlich noch den Begriff „stereospezifisch". Eine Reaktion verläuft stereospezifisch, wenn ein *stereochemisch einheitliches Edukt* in ein *stereochemisch einheitliches Produkt* umgewandelt wird. Diesen Fall haben wir bei der S_N2-Reaktion (☞ Kap. 13.6.3) kennen gelernt. Ein Nucleopbil sorgt durch den Rückseitenangriff an einem Chiralitätszentrum für eine Umkehr der Konfiguration (Inversion), d.h., ein enantiomerenreines Edukt liefert ein enantiomerenreines Produkt. Die Reaktion ist stereoselektiv. Hier bestimmt jedoch ein in geregelten Bahnen ablaufender Reaktionsmechanismus die Produktbildung, was durch den Begriff „stereospezifisch" zum Ausdruck gebracht wird. Eine stereospezifisch ablaufende Reaktion ist somit zugleich stereoselektiv. Aber nicht umgekehrt.

Kinetische Kontrolle. Zunächst ist es vielleicht überraschend, dass von den beiden Formen (Bild und Spiegelbild) der Milchsäure immer nur eine in Abhängigkeit vom Enzym oxidiert wird. Es treffen zwei *chirale Partner* zusammen, was im Alltag der Erfahrung entspricht, dass nur der rechte Fuß in den rechten Schuh passt und eben nicht in den linken. Mit anderen Worten: Wenn die Lactatdehydrogenase des Muskels mit (+)-Milchsäure reagiert, dann ist Gibbs-Aktivierungsenergie $\Delta G^{\neq}$ für den Übergangszustand sehr viel geringer als mit (–)-Milchsäure. Das bedeutet, wenn Enzym und Substrat zueinander passen, läuft die Reaktion sehr schnell ab, im anderen Fall so langsam, dass praktisch keine Umsetzung eintritt. Die bevorzugte Bildung oder Umsetzung eines Enantiomers in Gegenwart von Enzymen unterliegt somit einer *kinetischen Kontrolle* (☞ Kap. 12.2.3).



Chirale Erkennung mit der Nase

Der Mensch kann mit seiner Nase Gerüche und Düfte aus verschiedenen Quellen wahrnehmen und unterscheiden. Auch bei geschlossenen Augen lassen sich viele Früchte und Pflanzenöle an ihrem Geruch erkennen. Häufig sind es die sog. Terpene, aus Isopren-Einheiten aufgebaute Naturstoffe, die die Geruchswahrnehmung bestimmen. (–)-Limonen z.B. riecht herb nach Pampelmuse, während (+)-Limonen fein süßlich an Orangenschalen erinnert. Noch unterschiedlicher ist es beim Carvon, die (–)-Form riecht nach Minze, die (+)-Form nach Kümmel.



[M491; 3787]

Im Fall der Pampelmuse und Orange signalisiert die Nase, dass zwei verschiedene Substanzen da sein müssen, die den Geruch bestimmen. Überraschenderweise findet man jedoch in beiden Fällen nur *Limonen*, d.h., Summenformel, Konstitutionsformel und physikalische Eigenschaften des geruchsaktiven Naturstoffs sind gleich, egal aus welcher Frucht man es isoliert. Der einzige Unterschied besteht in der dreidimensionalen Molekülstruktur und damit in der optischen Aktivität. Gleiches gilt für das Carvon.

Die Geruchsrezeptoren der Nase haben unterschiedliche Empfangsantennen, die selbst *chiral* sind. Wie die beiden Beispiele zeigen, kommt es zur *chiralen Erkennung*. Es ist ein erstaunliches Phänomen, dass einzelne Substanzen durch ihre Chiralität Sinneseindrücke modellieren können und dadurch zur Orientierung des Menschen in der Natur beitragen.

18

18.1.4 Schreibweise und Nomenklatur chiraler Verbindungen

Konfiguration. Um sich in der Chemie über den Aufbau von Molekülen zu verständigen, bedarf es bestimmter Abmachungen, die zur *chemischen Formelsprache* führen. Nicht jedem Formelbild lassen sich alle Informationen entnehmen, die für die exakte Beschreibung eines Moleküls notwendig sind. Man muss wissen, welcher Darstellung welche Information entnommen werden kann. In der Chemie wird zunächst die *Konstitutionsformel* verwendet, die deutlich macht, welche Atome durch welchen Typ von Bindung wie miteinander verbunden sind. Bei der Milchsäure hatten wir gesehen, dass diese Formel nicht ausreicht, um Enantiomere zu beschreiben. Dazu haben wir auf Molekülmodelle zurückgegriffen, in denen die räumliche Anordnung der vier Substituenten um ein sp^3-C-Atom herum festgelegt ist, man beschreibt die Konfiguration an diesem C-Atom. Perspektivische oder Keilstrich-Formeln dienen der Darstellung der Konfiguration von chiralen Verbindungen.

Konfiguration



Die Konfiguration an einem Chiralitätszentrum gibt über die räumliche Anordnung der vier verschiedenen Substituenten Auskunft.

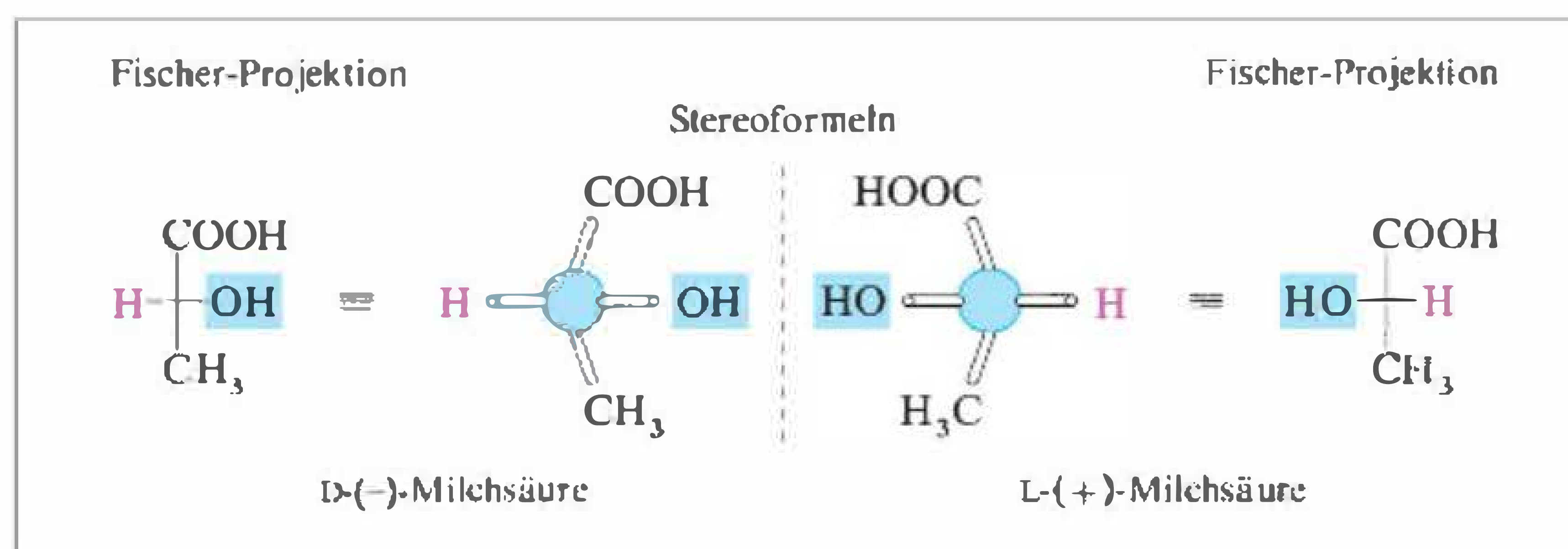
Fischer-Projektion

Fischer-Projektion. Bei größeren Molekülen ist die Zeichnung von Keilstrich-Formeln manchmal schwierig. Eine Vereinfachung bringt die Fischer-Projektion. Diese Schreibweise wurde von dem deutschen Chemiker *Emil Fischer* etwa um 1900 eingeführt, um die Chiralitätszentren von Zuckermolekülen leichter und übersichtlicher erfassen zu können.

Folgende Regeln sind beim Aufschreiben einer Formel in der *Fischer-Projektion* einzuhalten:

1. Die längste C-Atom-Kette des Moleküls wird *senkrecht* angeordnet.
2. Das am höchsten oxidierte C-Atom der Kette steht *oben* (COOH > CHO > CH_2OH > CH_3).
3. Die senkrecht stehende Kette wird so gedreht, dass vom betrachteten Chiralitätszentrum aus die C-Atome der Kette nach hinten weisen (vom Betrachter weg); die beiden anderen Substituenten nach vorn (zum Betrachter hin). Ebnet man das Molekül in Gedanken ein, entsteht die Projektionsformel, in der die C-Atom-Kette *senkrecht* und die ehemals *nach vorn* weisenden Substituenten *waagerecht* angeordnet sind.

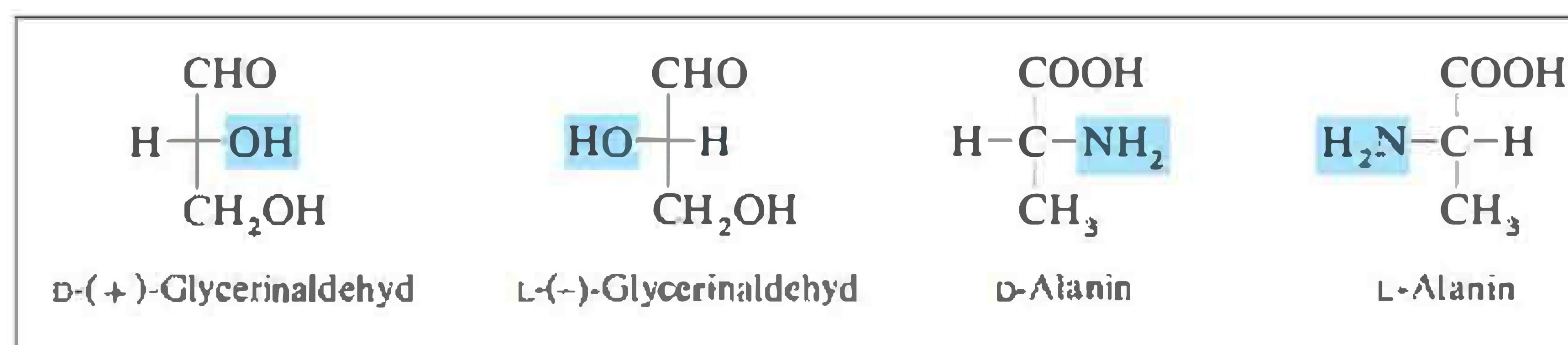
Für die enantiomeren Milchsäuren, deren vereinfachte Molekülmodelle nochmals angegeben sind, ergeben sich in der Fischer-Projektion die untenstehenden Formeln. Dort, wo senkrechte und waagerechte Bindungslinien sich kreuzen, ist das Chiralitätszentrum zu denken.



D,L-Nomenklatur

D,L-Nomenklatur. Für die Unterscheidung von Enantiomeren bedarf es einer Nomenklatur, aus der die räumliche Anordnung der Substituenten, die *Konfiguration* am Chiralitätszentrum, hervorgeht. Hierzu verwendete man früher die Buchstaben D und L. Bezugspunkt war der (+)-Glycerinaldehyd. Alle chiralen Verbindungen, die sich auf ihn zurückführen ließen, gehörten zur *D-Reihe*, die anderen zur *L-Reihe*. Bei diesem Verfahren konnte man die chiralen Moleküle nur relativ einander zuordnen, weil nicht bekannt war, welche Konfiguration das Chiralitätszentrum im (+)-Glycerinaldehyd tatsächlich hatte. Die exakte Zuordnung wurde erst möglich, als mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse für eine Verbindung dieser Reihe die tatsächliche *(= absolute) Konfiguration* bestimmt werden konnte. Glücklicherweise stimmte die von *E. Fischer* willkürlich in seinen Formeln festgelegte Konfiguration mit der Realität überein.

18



Beim Aufschreiben der Fischer-Projektion von Glycerinaldehyd, Milchsäure oder Alanin kommt man in die D-Reihe, wenn die OH- bzw. NH_2-Gruppe am Chiralitätszentrum nach *rechts* weist. Die Konfigurationsbezeichnung D oder L hat jedoch *nichts* mit dem Vorzeichen der spezifischen Drehung einer Verbindung zu tun, z.B. ist D-Milchsäure in Wasser linksdrehend und D-Glycerinaldehyd rechtsdrehend. Voraussagen zur Drehrichtung sind nicht ohne weiteres möglich. Vorzeichenwechsel kann es bei ein und derselben Verbindung allein durch Wechsel des Lösungsmittels geben.

R,S-Nomenklatur. Die D,L-Nomenklatur ist insbesondere für die Zucker und Aminosäure eingeführt worden und wird bis heute in der Biochemie beibehalten. Diese Nomenklatur hat sich für kompliziertere chirale Moleküle jedoch als unbrauchbar erwiesen und wurde durch die *R*,*S*-Nomenklatnr ersetzt, die heute in der Chemie als Standard dient.

R,S-Nomenklatur

Wir betrachten zunächst die oben erwähnten Verbindungen Milchsäure, Glycerinaldehyd und Alanin. Man gibt den Substituenten am jeweiligen Chiralitätszentrum eine *Priorität* (1 > 2 > 3 > 4), die wie folgt bestimmt wird (Tab. 18/1):

1. Bei den direkt am Chiralitätszentrum stehenden Atomen wächst die Priorität mit der Ordnungszahl ($_8O > _7N > _6C > _1H$).
2. Bei gleichen Atomen in erster Nachbarschaft entscheidet die Ordnungszahl der Atome, die als zweite kommen, wobei doppelt gebundene Atome zweimal zählen und mehr Gewicht haben als ein gleichartiges, einfach gebundenes Atom (CHO > CH_2OH).

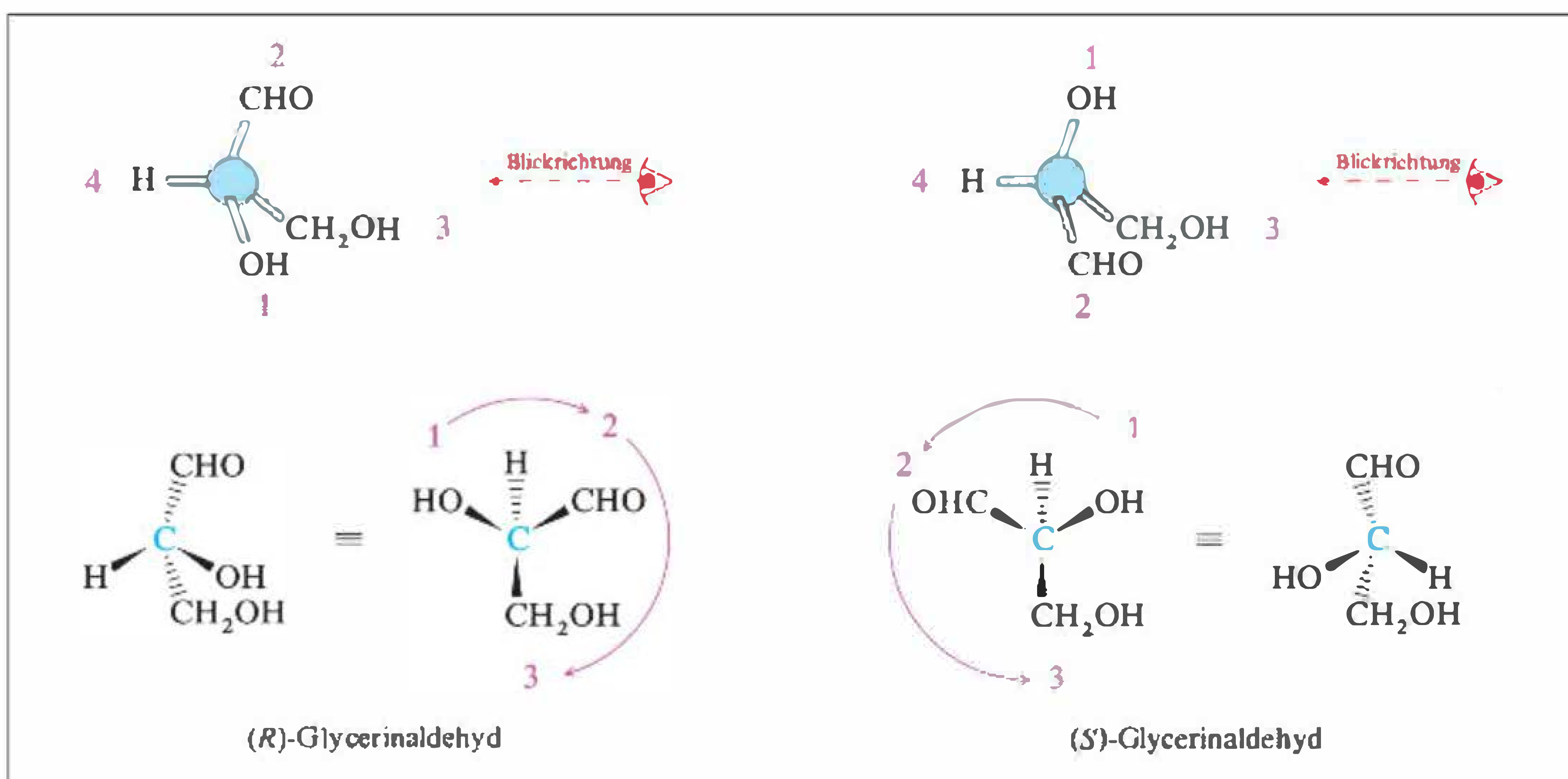
Diese Prioritätsregeln gelten auch für die *E*/*Z*-Nomenklatur der Olefine und zur Festlegung der Seiten (rechts = *Re*, links = *Si*) in prochiralen Molekülen.

Tab. 18/1 Beispiel für die Priorität von Substituenten.

Verbindung	höchste 1 >	2 >	3 >	niedrigste Priorität 4
Milchsäure	OH	COOH	CH_3	H
Glycerinaldehyd	OH	CHO	CH_2OH	H
Alanin	NH_2	COOH	CH_3	H

Nun wird das Molekül so gedreht, dass man vom chiralen C-Atom auf den Substituenten mit der niedrigsten Priorität (4) blickt. In den drei genannten Beispielen ist dies das H-Atom. Die anderen Substituenten werden dann in Richtung fallender Priorität (1 → 3) betrachtet, dabei ergibt sich eine Kreisbewegung im Uhrzeigersinn *(R)* oder entgegen *(S)*.

Die Buchstaben *R* und *S* kennzeichnen die Konfiguration eindeutig. Aufgrund der unterschiedlichen Regeln ist es jedoch nicht zwangsläufig, dass ein D-konfiguriertes Chiralitätszentrum in der anderen Nomenklatur *R*-Konfiguration hat. In unserem Beispiel entsprechen sich D- und *R*-Glycerinaldehyd. Dies muss jedoch in jedem Einzelfall genau geprüft werden. Das Nebeneinander der Nomenklatursysteme ist verwirrend, aber es ist wie im Leben: Auch wenn das Neue besser ist, verdrängt es nicht automatisch das Alte.



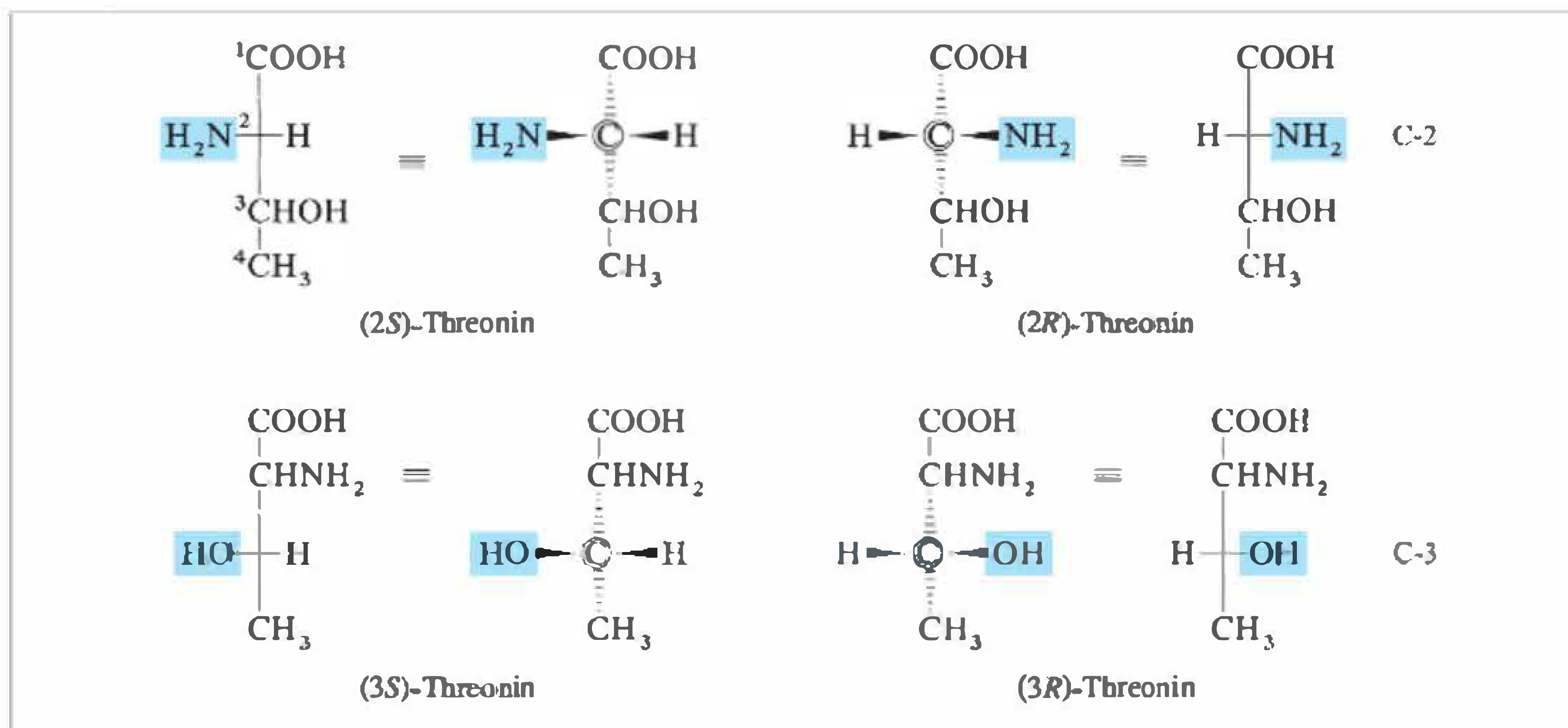
(*R*)-Glycerinaldehyd (*S*)-Glycerinaldehyd

18.2 Verbindungen mit zwei Chiralitätszentren

18.2.1 Enantiomere und Diastereomere

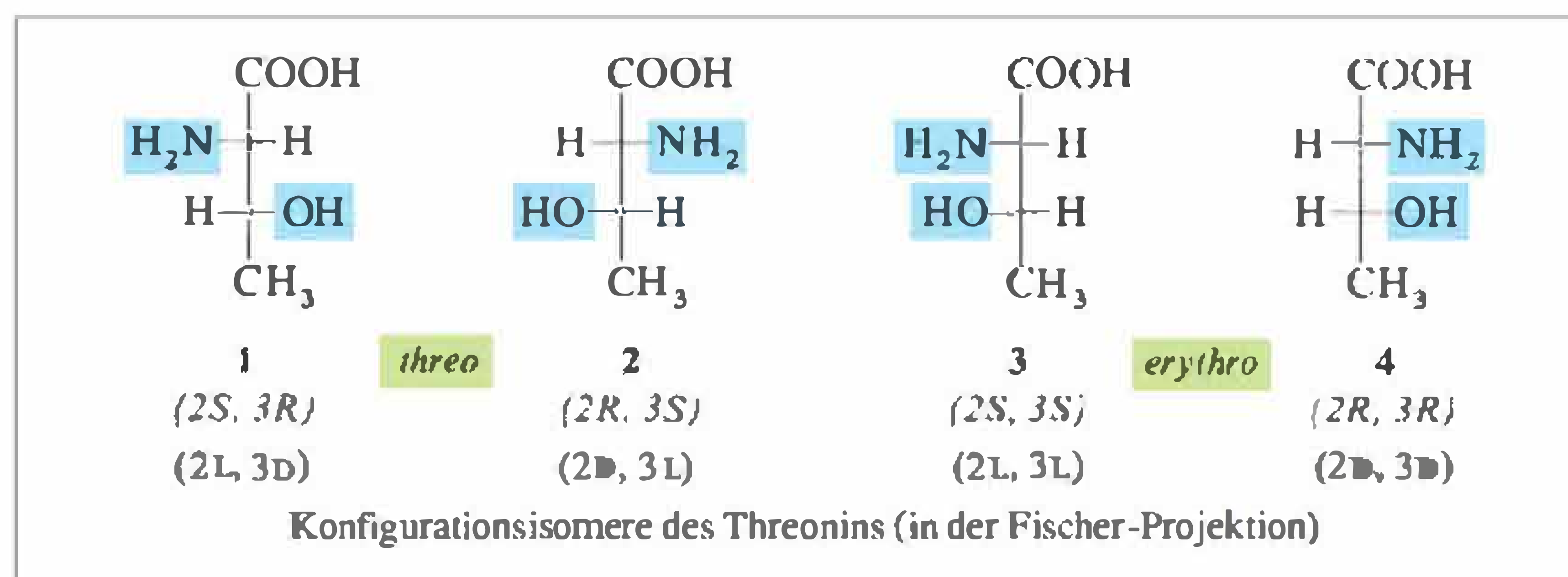
Chiralitätszentren im Threonin. Eine einfache Verbindung mit zwei chiralen C-Atomen ist die Aminosäure Threonin (vgl. Kap. 19.1). C-2 und C-3 können jeweils *R*- oder *S*-Konfiguration besitzen. Um die möglichen Stereoisomere in der Fischer-Projektion zu erfassen, betrachten wir die beiden Chiralitätszentren zunächst getrennt.

Das am höchsten oxidierte C-Atom, die Carboxylgruppe, steht oben. Wenn C-2 in der Zeichenebene liegt, weisen die beiden C-Atome der Kette nach hinten, die beiden anderen Substituenten (–H und $-NH_2$) nach vorn. ***Priorität*** der Substituenten: NH_2 > COOH > CHOH > H. Analog verfahren wir bei C-3. Jetzt stehen C-2 und C-4 hinten, die Substituenten –H und –OH davor. ***Priorität*** der Substituenten: OH > $CHNH_2$ > CH_3 > H.



Konfigurationsisomere

Konfigurationsisomere. Fügen wir die Formeln zusammen, ergeben sich für Threonin vier Moleküle mit jeweils gleicher Konstitution, aber verschiedener Konfiguration, denn keines der Moleküle kann mit einem der anderen durch Drehen und Klappen zur Deckung gebracht werden. Es existieren vier **Konfigurationsisomere**, die allgemein auch als *Stereoisomere* bezeichnet werden. Die *R*,*S*- bzw. D,L-Bezeichnung ist unter den Formeln jeweils angegeben. Dem natürlich vorkommenden (–)-Threonin entspricht Formel 1. Hier handelt es sich um das *L-Threonin*. C-2 wird mit den anderen Aminosäuren, wie z. B. L-Serin oder L-Alanin, konfigurativ in Beziehung gebracht. Bei den Aminosäuren bestimmt die Konfiguration von C-2, welche Reihe vorliegt (☞ Kap. 19.1.2).



Konfigurationsisomere des Threonins (in der Fischer-Projektion)

Von den vier Konfigurationsisomeren des Threonins sind 1/2 und 3/4 Enantiomerenpaare. 1 ist das Spiegelbild von 2, 3 das von 4, weil beide Chiralitätszentren jeweils entgegen-

gesetzte Konfiguration haben. Physikalisch unterscheidet sich 1 von 2 bzw. 3 von 4 nur im Verhalten gegenüber linear polarisiertem Licht, analog wie die Enantiomere der Milchsäuren. Die Enantiomere 1/2 mit entgegengesetzter Konfiguration von C-2 und C-3 bezeichnet man als *threo*-Form, das Paar 3/4 mit jeweils gleicher Konfiguration als *erythro*-Form.

threo-/erythro-Form

! In der Fischer-Projektion stehen die Substituenten an benachbarten Chiralitätszentren entweder auf derselben Seite (= erythro) oder auf entgegengesetzten Seiten (= *threo*).

Vergleicht man Verbindung 1 mit 3 oder 2 mit 3, so ergibt sich, dass diese Verbindungen keine Enantiomere sind, sie unterscheiden sich in der spezifischen Drehung sowie in allen anderen physikalischen Eigenschaften (z.B. Schmelzpunkt, Löslichkeit, Spektren) und zusätzlich bei chemischen Reaktionen. Der Grund dafür ist die verschiedene räumliche Umgebung der OH-Gruppe und der NH_2-Gruppe. Die Moleküle lassen sich durch Drehen und Klappen nicht zur Deckung bringen und sie verhalten sich auch *nicht* wie Bild und Spiegelbild zueinander. Solche Konfigurationsisomere (Stereoisomere) heißen Diastereomere.

Diastereomere

! Konfigurationsisomere, die keine Enantiomere sind, werden als **Diastereomere** bezeichnet.

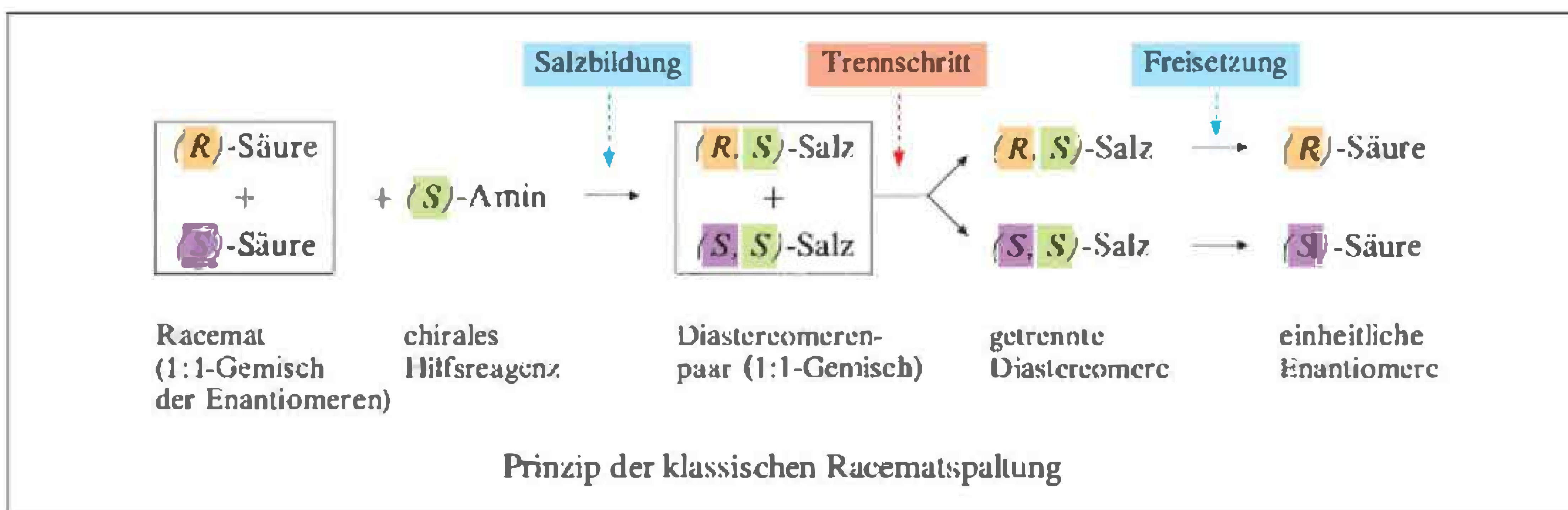
Diastereomere treten auf, wenn eine Verbindung zwei oder mehr Chiralitätszentren besitzt. Die Gesamtzahl der möglichen Konfigurationsisomere einer Verbindung beträgt 2^n (n = Zahl der Chiralitätszentren). Von einer Verbindung mit fünf Chiralitätszentren gibt es 32 Stereoisomere, bei zehn Chiralitätszentren sind es schon 1024. Die Chiralität am tetraedrischen C-Atom zeigt ein Bauprinzip, das zur Strukturbegabung des Kohlenstoffs beiträgt (☞ Kap. 11.1.5) und im Stoffwechsel die Unterscheidung und Auswahl von Metaboliten ermöglicht.

! Die Zahl möglicher Konfigurationsisomere einer Verbindung ergibt sich aus der Formel 2^n, wobei n die Zahl der Chiralitätszentren bedeutet.

18.2.2 Racemat und Racematspaltung

Racemat
Racematspaltung

Ein 1:1-Gemisch der Enantiomere einer Verbindung bezeichnet man als Racemat. Will man eine Racematspaltung erreichen, d.h. die Enantiomeren trennen, geht dies nicht so einfach, weil ihre physikalischen Eigenschaften bis auf die spezifische Drehung gleich sind. Man muss dazu erst eine chirale Umgebung schaffen, wofür es einen alten „Trick" gibt: Man derivatisiert die im Gemisch vorliegenden Enantiomere vorübergehend mit einer chiralen Verbindung einheitlicher Konfiguration. Das Reaktionsprodukt der Enantiomere mit dem Hilfsreagenz ist dann ein Diastereomerenpaar, das sich z.B. durch Kristallisation oder Chromatographie leicht trennen lässt. Ist dies erreicht, wird das Hilfsreagens wieder abgespalten. Die freigesetzte Stammverbindung liegt nun optisch einheitlich vor.



Prinzip der klassischen Racematspaltung

Die Racematspaltung einer Carbonsäure mit Hilfe eines chiralen Amins ist oben schematisch dargestellt. Bedingung für dieses Verfahren ist, dass sich das chirale Hilfsreagens problemlos wieder entfernen lässt. Besonders einfach ist die Trennung, wenn man das Racemat an einem chiralen Trägermaterial chromatographiert. Kommt es am Trägermaterial zur chiralen Erkennung, haben Enantiomere verschiedene Retentionszeiten (☞ Kap. 5.6).

Alternativ lässt sich die Fähigkeit von Enzymen zur chiralen Erkennung nutzen (☞ Kap. 18.1.3). Enzyme arbeiten in der Regel *stereoselektiv*, sie setzen nur ein Enantiomer des Racemats um; das andere bleibt unverändert und kann in optisch einheitlicher Form, d. h. *enantiomerenrein* isoliert werden. Die Stereoselektivität hängt mit der räumlichen Anordnung der Substituenten im Substrat und mit der Chiralität im *aktiven Zentrum* des Enzyms zusammen. Nur wenn die Anordnung passt, wird das Substrat gebunden und umgesetzt. Hier wird auch das Bild von Schlüssel (Substrat) und Schloss (Enzym) verwendet. Nachteil der *enzymatischen Racematspaltung* ist, dass man nur ein Enantiomer erhält und zwar das, welches das Enzym *nicht* umsetzt, das andere geht verloren.

Schlüssel-Schloss-Prinzip

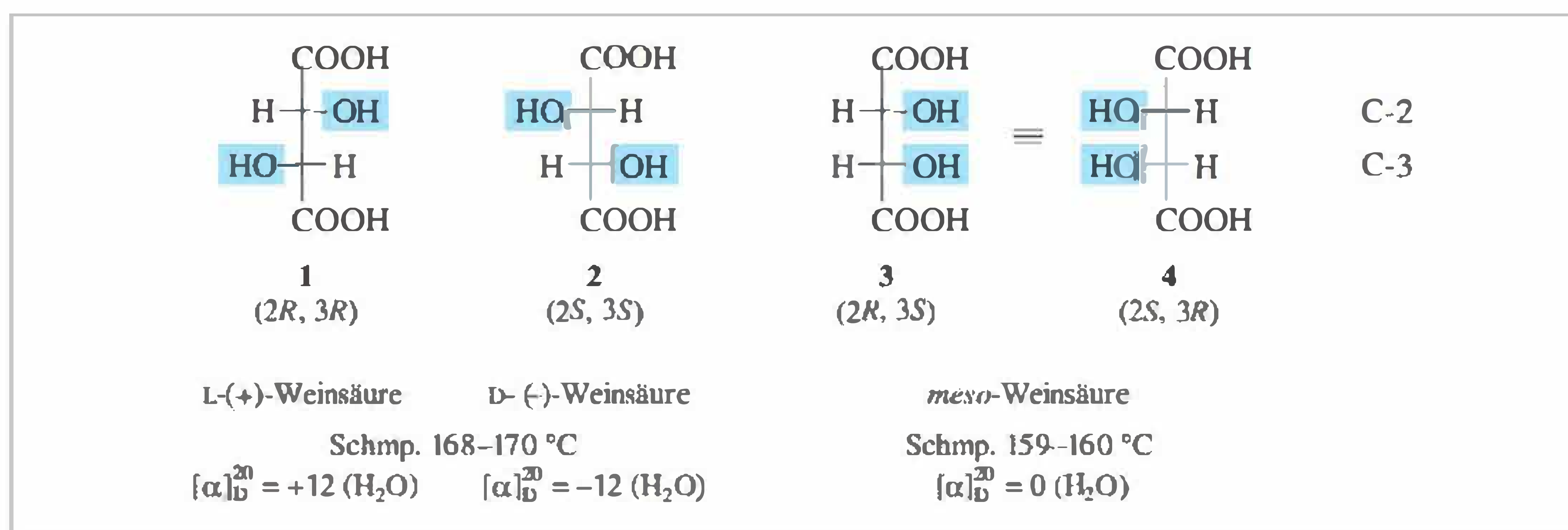
18.2.3 *meso*-Weinsäure

Ein Sonderfall tritt bei den Konfigurationsisomeren der *Weinsäure* auf. Hier sind C-2 und C-3 chiral, tragen aber die gleichen Substituenten (Priorität: OH > COOH > CHOH > H).



meso-Form

In Anlehnung an das Threonin erwarten wir zunächst vier Konfigurationsisomere (1–4) mit der angegebenen Konfiguration der Chiralitätszentren. Beim genauen Vergleich zeigt sich, dass die Formeln 3 und 4 durch einfaches Drehen um 180° zur Deckung gebracht werden können, also übereinstimmen. 3 und 4 verhalten sich nur auf dem Papier wie Bild und Spiegelbild. Sie besitzen zwei Chiralitätszentren mit identischen Substituenten, aber entgegengesetzter Konfiguration. Es liegt gewissermaßen ein „inneres Racemat" vor, d. h., 3 und 4 haben eine „innere Symmetrieebene", die obere Molekülhälfte spiegelt sich an der unteren. Solche Verbindungen sind *nicht* chiral und werden als *meso*-Form bezeichnet.



Somit gibt es von der Weinsäure nur drei Konfigurationsisomere: ein Enantiomerenpaar (1/2) und eine *meso*-Form (3 = 4). Die *meso*-Form ist ihrerseits diastereomer zu den Enantiomeren der Weinsäure. Die 2^n-Regel gilt also nicht, wenn von Molekülen mit zwei oder mehr Chiralitätszentren *meso*-Formen existieren. Die *meso*-Weinsäure ist hinsichtlich der optischen Aktivität von *racemischer* Weinsäure nicht zu unterscheiden, beide sind optisch inaktiv. Die Ursache hierfür ist jedoch verschieden: Erstere ist optisch inaktiv, weil das Molekül nicht chiral ist, Letztere, weil im Racemat gleiche Anteile der Antipoden vorliegen. Das Racemat könnte man in die Enantiomere spalten, was bei der *meso*-Form nicht geht.

18.3 Zur Struktur organischer Moleküle

18.3.1 Arten der Isomerie

Bei der Besprechung organischer Verbindungen sind wir wiederholt auf Isomere gestoßen. Das bisher Gesagte soll nochmals zusammengefasst werden.

Konstitutionsisomere

Konstitutionsisomerie. Ein organisches Molekül wird zunächst durch seine *Konstitution* charakterisiert, durch die ein ganz bestimmtes Bindungsmuster für die beteiligten Atome festgelegt wird. *Konstitutionsisomere* treten auf, wenn Verbindungen dieselbe Summenformel haben, sich im Bindungsmuster jedoch unterscheiden.

Beispiel: $H_3C{-}CH_2{-}OH$ (Ethanol) und $H_3C{-}O{-}CH_3$ (Dimethylether) (Summenformel C_2H_6O)

Stereoisomere

Stereoisomerie. Isomere, bei denen das Bindungsmuster *gleich* ist, aber andere Unterschiede zu Tage treten, die die räumliche Anordnung der Atome betreffen, heißen ganz allgemein Stereoisomere (Abb. 18/3). Es gibt Stereoisomere, die sich durch Rotation um C–C-Einfachbindungen ineinander umwandeln, das sind z. B. die *Konformere* eines Cyclohexanderivates (☞ Kap. 11.3). Allgemein spricht man von *Konformationsisomeren*. Kennzeichen dieser Verbindungen ist, dass sich Konformere bei Raumtemperatur nicht trennen lassen, weil sie sich rasch ineinander umwandeln.

Konfigurationsisomere

Stereoisomere, bei denen eine Umwandlung ineinander durch Rotation um C–C-Einfachbindungen *nicht* möglich ist, heißen Konfigurationsisomere. Zu ihnen gehören die geometrischen Isomere (z. B. *cis/trans*-2-Buten), die *cis/trans*-Isomere von Cyclohexanderivaten (z. B. *cis/trans*-Decalin, ☞ Kap. 11.3.3) und die oben besprochenen Verbindungen mit Chiralitätszentren (Enantiomere, Diastereomere).

Wer sich genauer mit der Chiralität beschäftigt, wird feststellen, dass Cyclohexanderivate auch chiral sein können und es Enantiomere und *meso*-Formen gibt. Ferner existieren chirale Moleküle ohne Chiralitätszentren, realisiert ist dies z. B. in einer Helix, die links- oder rechtsgängig sein kann.

18.3.2 Konstitution, Konfiguration und Konformation

Die Konstitutionsformel einer komplizierten organischen Verbindung reicht nicht aus, um das Molekül vollständig zu beschreiben. Sind Chiralitätszentren vorhanden, sollte auch deren *Konfiguration* angegeben werden. Enthält ein Molekül außerdem z. B. Cyclohexanringe, so sollte aus der Strukturformel auch deren bevorzugte *Konformation* erkennbar sein. Erst

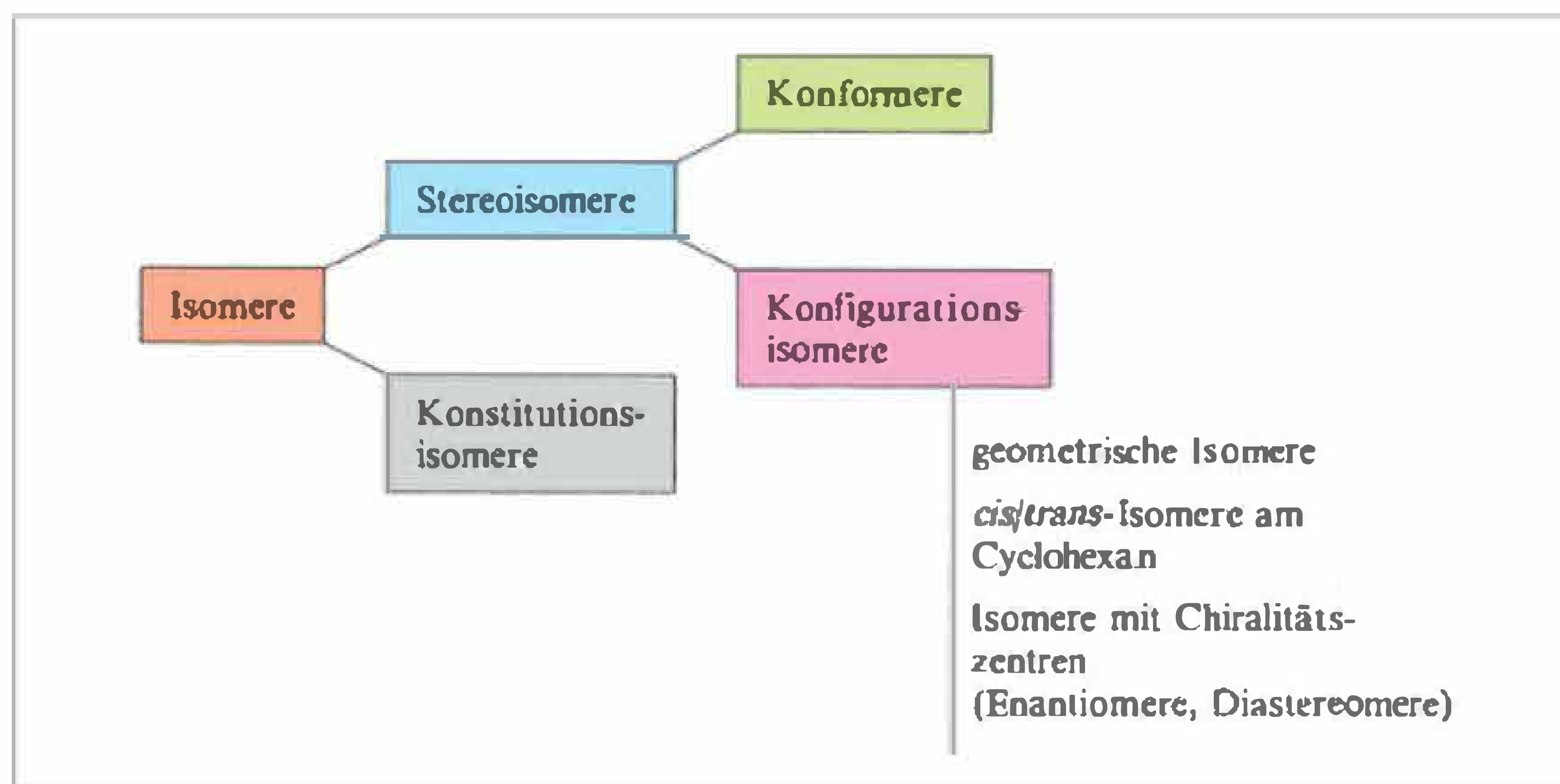
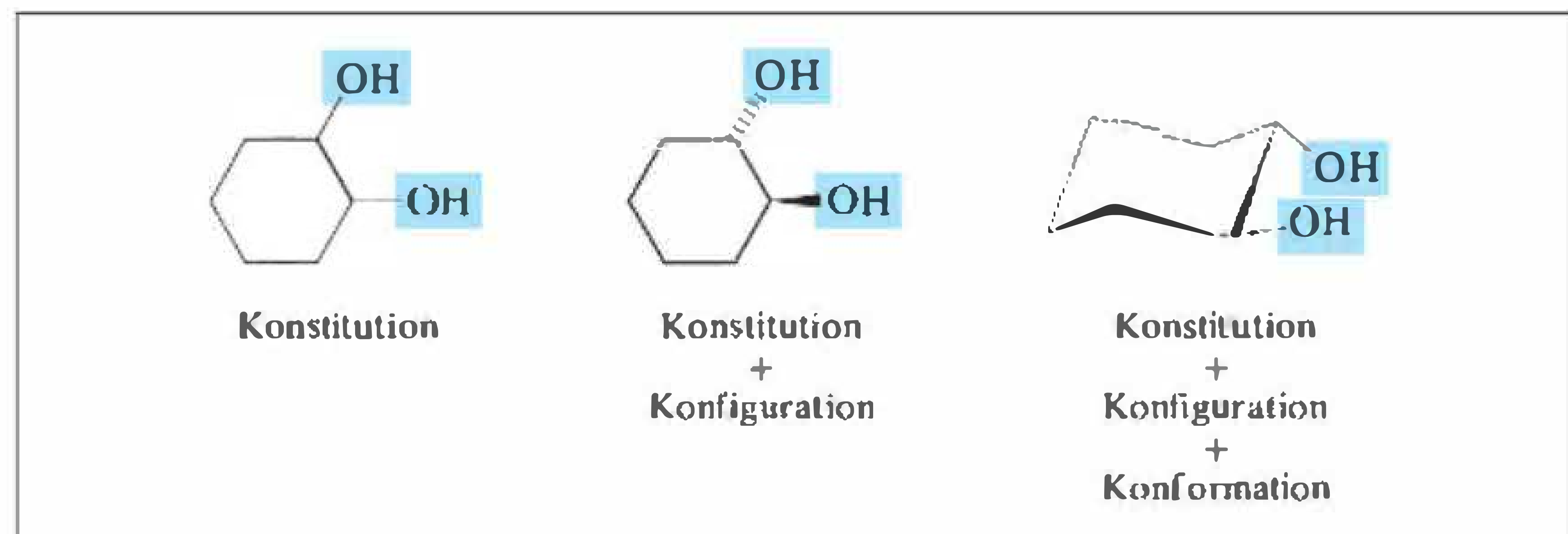


Abb. 18/3 Isomerie organischer Moleküle.

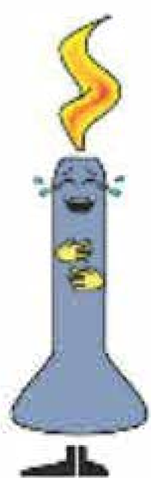
Struktur

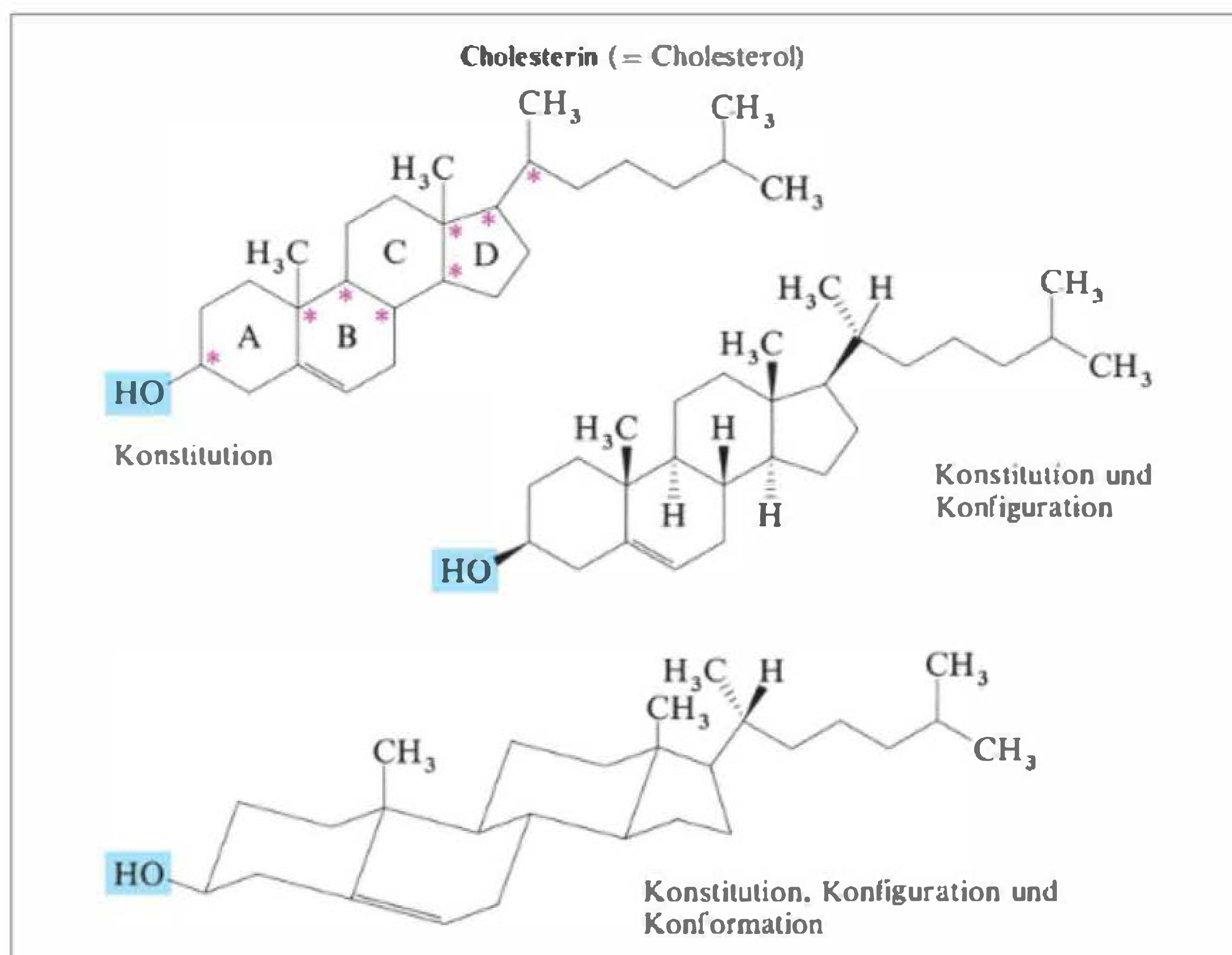
wenn alle Informationen vorliegen, ist die Beschreibung des Moleküls umfassend und man verwendet den Begriff *Struktur*. In einer planar gezeichneten Verbindung deutet die unterbrochene Bindung an, dass der Substituent hinter der Papierebene steht, der verstärkte Keilstrich, dass er davor steht. H-Atome am Chiralitätszentrum werden in Keilstrichformeln häufig weggelassen, sie sind sinngemäß zu ergänzen, d. h., sie weisen auf die jeweils andere Molekülseite.



Ein anspruchsvolles Beispiel für eine vollständige Strukturbeschreibung ist das *Cholesterin* (☛ Kap. 13.1.4), das im Ringgerüst sieben Chiralitätszentren enthält (mit Stern markiert) und außerhalb noch ein achtes. Von dem Molekül gibt es theoretisch 256 (2^8) Stereoisomere, von denen nur ein einziges die Funktionen im Stoffwechsel erfüllt. Die drei angegebenen Formeln entwickeln die Struktur des Moleküls wie im vorigen Beispiel. *Konstitution, Konfiguration* und *Konformation* (3 K-Regel) lassen sich für das Ringsystem nur aus der letzten Formel entnehmen. Für die Seitenkette, die ein weiteres Chiralitätszentrum aufweist, ist die Zickzack-Konformation angegeben.

3K-Regel





18.3.3 Chiralität bei Arzneimitteln

Viele Arzneimittel sind organische Verbindungen mit einem oder mehreren Chiralitätszentren. Betrachten wir eine bestimmte Verbindung, so existieren von dieser Konfigurationsisomere entsprechend der 2^n-Regel. Man weiß heute, dass häufig nur eines der Konfigurationsisomere die gewünschte Wirkung entfaltet. Im günstigsten Fall sind die anderen Konfigurationsisomere unwirksam, im ungünstigsten Fall haben sie Nebenwirkungen. *Chirale Arzneistoffe* wirken durch Anlagerung z.B. an ein *Enzym* oder einen *Rezeptor*, deren Bindungsstelle ebenfalls chiral ist. Eine Bindung am Wirkort findet nur statt, wenn *Konstitution*, *Konfiguration* und *Konformation* des Arzneistoffs dem Wirkort angepasst sind (Schlüssel-Schloss-Prinzip). Da die anderen Stereoisomere unter Umständen an anderen Stellen im Organismus binden und Ursache für unerwünschte Wirkungen sein können, folgt zwingend, dass Arzneistoffe nur enantiomerenrein eingesetzt werden sollten. Die Realität sieht jedoch so aus, dass weit mehr als die Hälfte der synthetischen Arzneistoffe mit Chiralitätszentren als Racemate im Handel sind, lediglich bei den von chiralen Naturstoffen abgeleiteten Pharmaka sind es weniger als 5%.

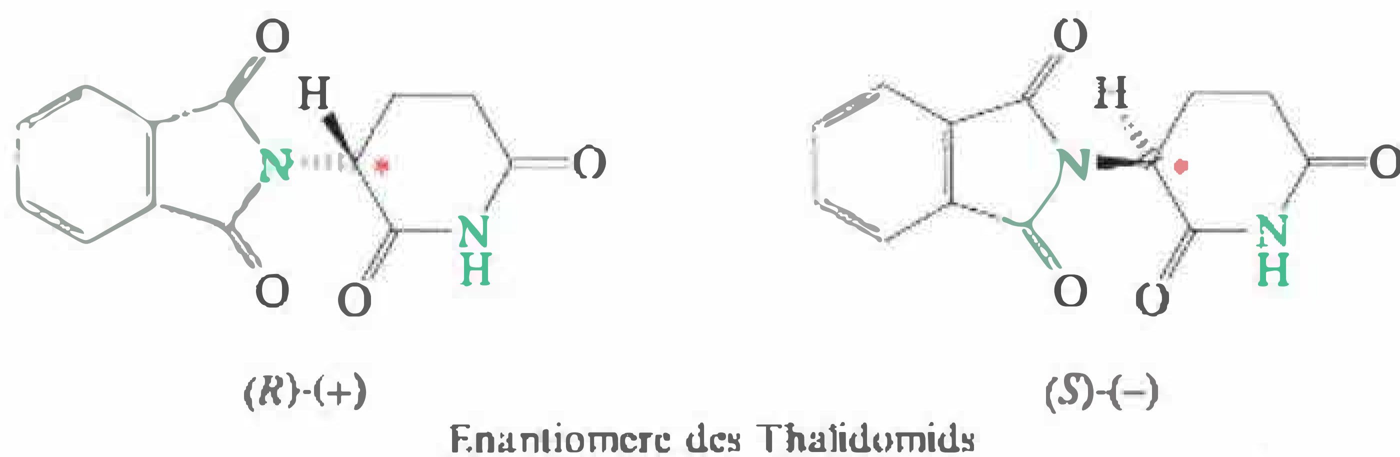
Schlüssel-Schloss

Kennt man die räumlichen Gegebenheiten am Wirkort (Enzym, Rezeptor), kann man den Bindungsraum dreidimensional auf dem Bildschirm darstellen und einen potenziellen Wirkstoff rechnerunterstützt dort einpassen (*„molecular modelling"*). Daraus ergeben sich Anregungen, ein gegebenes Molekül z.B. durch chemische Synthese gezielt abzuwandeln und damit die Wirkung zu optimieren (*„drug design"*).



Thalidomid hat zwei Gesichter

Thalidomid (= *Contergan®*) ist ein hervorragendes Beruhigungs- und Einschlafmittel. Es wurde 1957 eingeführt. Im Verlauf der Anwendung stellte sich heraus, dass es während der ersten Schwangerschaftsmonate u.a. Fehlbildungen an den Gliedmaßen der Kinder hervorruft, also teratogen wirkt. Thalidomid enthält ein Chiralitätszentrum und wurde als *Racemat* in den Handel gebracht. Die genauere Prüfung ergab, dass *nur* das *R-(+)-Enantiomer* die gewünschte Wirkung besaß, das *S-(–)-Enantiomer* hingegen die verheerenden Nebenwirkungen. Bei dieser Sachlage würden Sie vom Arzneimittelhersteller jetzt sicher fordern, er solle eine *Racematspaltung* durchführen. Richtig! Dies hätte hier jedoch keinen Erfolg, weil sich die Enantiomere des Thalidomids im Körper ineinander umwandeln, die teratogene Komponente also immer wieder nachgebildet wird. Thalidomid wurde 1961 vom Markt genommen. Inzwischen weiß man, dass es ein hochwirksames Präparat gegen Lepra ist und in der Therapie gute Dienste leistet, wenn ausgeschlossen wird, dass schwangere Frauen dieses Mittel erhalten. Ferner hat Thalidomid immunmodulatorische Wirkungen und wird zur Behandlung einer bestimmten Art von Blutkrebs (multiples Myelom) eingesetzt.



Enantiomere des Thalidomids

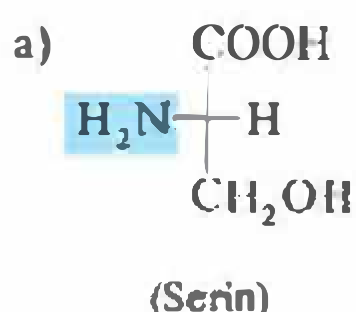
Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s.a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:

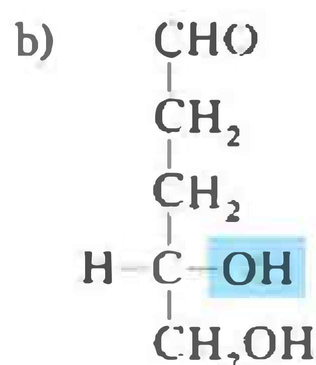
Chiralitätszentrum – chiral/prochiral – optische Aktivität – spezifische Drehung – chirale Erkennung – Konfiguration – Konfigurationsisomere – Stereoisomere – Enantiomere – Diastereomere – *meso*-Form – Racemat – Racematspaltung – D,L-Nomenklatur – *R*,S-Nomenklatur – Schlüssel-Schloss-Prinzip.

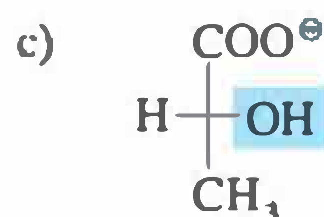
Aufgaben

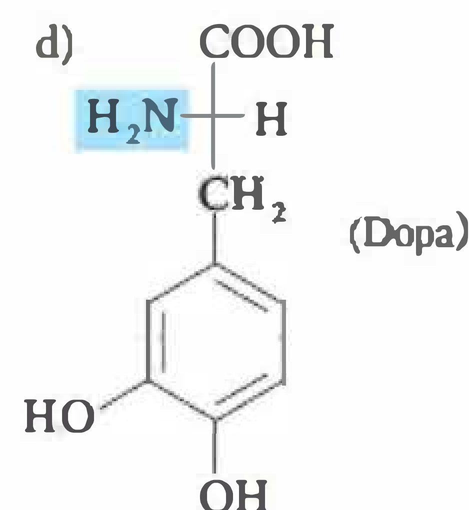
1. Welche der folgenden Gegenstände des täglichen Lebens sind *chiral*?
   Fußball – ein Schuh – Gabel – Messer – Schöpfkelle mit Ausfluss – Gewindeschraube – Schiffspropeller – Dosenöffner – Auto.
2. Die Wasserlöslichkeit von *L-Alanin* bei 25 °C beträgt 127 g/L. Welche Wasserlöslichkeit hat *D-Alanin*?
3. Welche Konfiguration (D,L- und *R*,S-Nomenklatur) haben

a) 

(Serin)

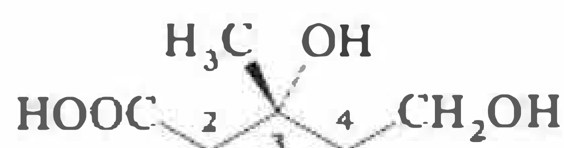
b) 

c) 

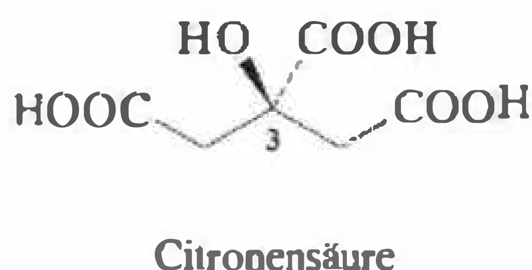
d) 

(Dopa)

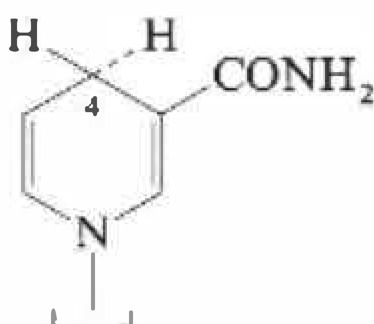
4. Zeichnen Sie in der *Fischer-Projektion*:
   D-Glycerinaldehyd
   (*S*)-2-Hydroxy-bernsteinsäure (= Äpfelsäure; die Salze heißen Malate)
   meso-2,3-Dibrom-bernsteinsäure
5. Der Neurotransmitter *Adrenalin* (Konstitutionsformel ☞ Kap. 13.4.4) wirkt nur als R-(–)-Enantiomer. Geben Sie die Formel unter Berücksichtigung der *Konfiguration* an!
6. Die Biosynthese der Steroide läuft über die *Mevalonsäure*. Aus ihr entsteht als Baustein die Isopren-Einheit (☞ Kap. 11.5.4).
   Ist das abgebildete Molekül *chiral*? Welche Konfiguration hat C-3? Sind C-2 und C-4 prochiral?



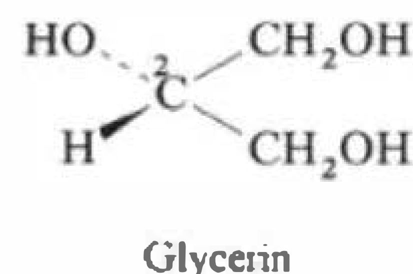
7. Ein C-Atom der nachfolgenden abgebildeten Verbindungen wurde beziffert. Bei welchem der Beispiele ist dieses C-Atom *prochiral*?



Citronensäure



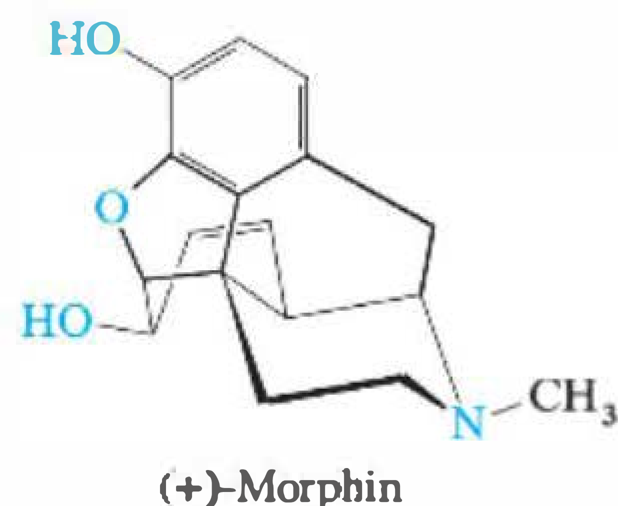
NADH
(s. Kap. 21.3)



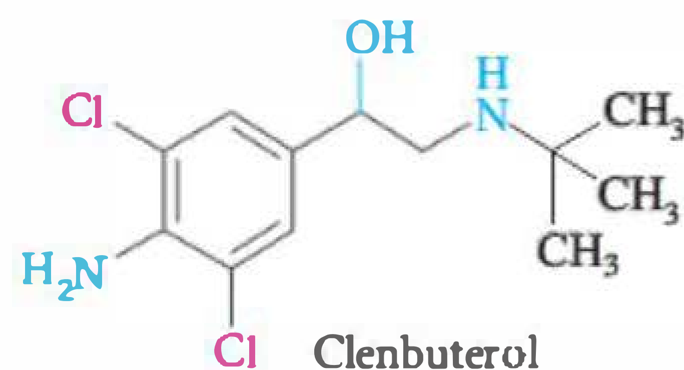
Glycerin

8. *(R)-Glycerin-3-phosphat* ist Vorstufe bei der Biosynthese der *Phospholipide*. Schreiben Sie die Verbindung so auf, dass man die angegebene *Konfiguration* erkennt. Wie sieht das Molekül in der *Fischer-Projektion* (Phosphatester unten) aus (L oder D)?
9. *(R)-Glycerin-3-phosphat* entsteht durch enzymatische Reduktion von *Dihydroxyacetonphosphat*. Wie würden Sie die Reaktion hinsichtlich der Stereokontrolle bezeichnen?
10. Hat das Produkt einen Drehwert, wenn Sie *Brenztraubensäure* mit $NaBH_4$ reduzieren? Begründen Sie die Antwort!
11. Sie lesen in der Apotheke die Beipackzettel zweier Arzneimittel. Sie stellen fest, dass beide den gleichen Wirkstoff enthalten, einmal *enantiomerenrein*, einmal als *Racemat*. Die Dosierung ist im ersten Fall halb so hoch wie im zweiten. Das racemische Präparat kostet nur 20% vom anderen. Wie würden Sie sich entscheiden und warum?

12. *Morphin* ist ein Beispiel dafür, dass im menschlichen Organismus häufig nur ein Enantiomer einer chiralen Verbindung eine Wirkung zeigt. (+)-Morphin aus Schlafmohn ist u.a. ein starkes Schmerzmittel (Analgetikum) und macht süchtig, (–)-Morphin ist unwirksam.
    Wie viele *Chiralitätszentren* enthält das abgebildete (+)-Morphin? Welche Angaben zur Struktur lassen sich der Formel entnehmen?

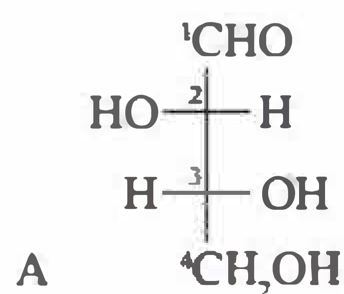


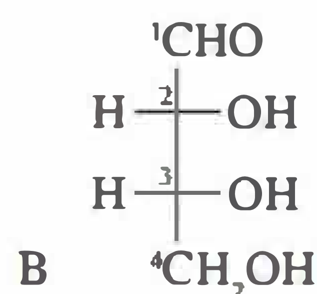
(+)-Morphin



Clenbuterol

13. Oben abgebildet finden Sie die Konstitutionsformel des Clenbuterols, eines verbotenen Dopingmittels mit leistungssteigernden (anabolen) Eigenschaften. Im Handel ist ein Racemat, obwohl nur das (–)-(*R*)-Clenbuterol die gewünschte Wirkung hat.
    Benennen Sie die funktionellen Gruppen und zeichnen die Formel des aktiven Enantiomers!
14. Wie viele *Konfigurationsisomere* sind vom *Morphin* denkbar? Da in der Natur nur eines vorkommt, ist hinsichtlich der Biosynthese des Morphins im Schlafmohn eine Schlussfolgerung möglich. Welche?
15. Prüfen Sie die Angaben zu den beiden nachstehenden Hydroxyaldehyden!

A 

B 

15.1 A und B sind Isomere.
15.2 A und B sind Konfigurationsisomere.
15.3 A und B enthalten zwei Chiralitätszentren.
15.4 A und B sind Enantiomere.
15.5 A und B sind Diastereomere.
15.6 A und B besitzen eine C-3 L-Konfiguration.
15.7 A zeigt die *erythro*-, B die *threo*-Form.
15.8 Zu A und B gibt es zwei weitere Konfigurationsisomere.
15.9 B ist eine *meso*-Form.
15.10 A und B stimmen im Drehwert überein.
15.11 A und B sind optisch aktiv.
15.12 A und B unterscheiden sich in den chemischen und physikalischen Eigenschaften.
15.13 B heißt Erythrose.
15.14 A und B sind Pentosen.

KAPITEL

19 Aminosäuren und Peptide

Orientierung

Proteine (Eiweiße) sind der Hauptbestandteil der organischen Körpersubstanz, sie bestimmen die Körpergestalt und die Körperfunktionen und schaffen Beweglichkeit. Muskelproteine z.B. ermöglichen die aktive Bewegung, Hämoglobin sorgt für den Sauerstofftransport im Blut, Membranproteine regulieren den Stofftransport und dienen der Signalvermittlung. Aber auch Enzyme und Immungloboline sind Abbilder für die Tendenz zur Eigendynamik und Anpassung.

Erstaunlicherweise basiert die große Vielfalt der Proteine auf wenigen Bausteinen, den sog. proteinogenen Aminosäuren, die sich zu Aminosäureketten (Peptide) zusammenlagern und noch größere Molekülverbände (Proteine) bilden. Die Aminosäuren sind wie die Buchstaben eines Alphabets, sie dienen dazu, einem größeren „Text" Sinn zu geben, der sich z. B. in der Funktion des Proteins ausdrückt. Da man, ohne die Buchstaben zu kennen, keinen Text lesen kann, widmen wir uns zunächst den Aminosäuren mit ihren Strukturen, Eigenschaften und Reaktionen bis hin zu den Peptiden und bereiten den Übergang in die Welt der Proteine vor.

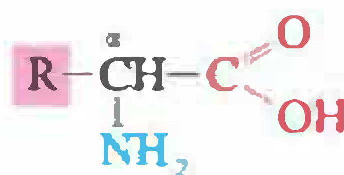
Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Worin gleichen und worin unterscheiden sich die Aminosäuren?
- Wie verhalten sich saure und basische funktionelle Gruppen in einem Molekül?
- Wie kommt man von den Aminosäuren zu den Peptiden?
- Nach welchen Prinzipien ordnen sich Peptidketten im Raum?
- Was sind biogene Amine und was ist Insulin?

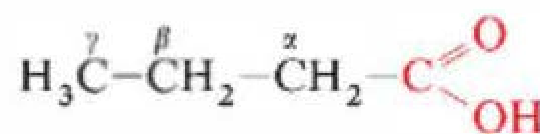
19.1 Einfache Aminosäuren

19.1.1 Struktur

α-Aminocarbonsäuren sind in der Natur sehr häufig, sie sind gemeint, wenn allgemein von „Aminosäuren" die Rede ist. Sie enthalten die vier wichtigsten Elemente der organischen Welt (C, H, O, N), in einigen Fällen kommt noch Schwefel dazu. Ein gleich bleibender Molekülteil wird in den verschiedenen Aminosäuren durch einen unterschiedlichen Rest R ergänzt.



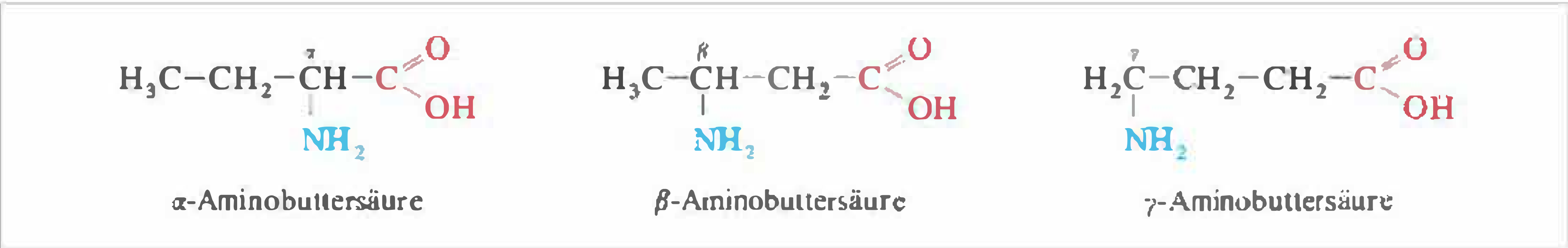
Aminosäure



Buttersäure (Butansäure)

Carboxylgruppe Wir werfen zunächst einen Blick auf die *Buttersäure* (Butansäure). Funktionelle Gruppe ist die Carboxylgruppe, die an einer Alkylkette aus drei C-Atomen hängt. Für die Kennzeichnung der C-Atome kann man die Kette – beginnend beim C-Atom der Carboxylgruppe – durchnummerieren oder man benennt die C-Atome der Alkylkette mit griechischen Buchstaben. Das α-Atom ist dann das der Carboxylgruppe unmittelbar *benachbarte* C-Atom.

Aminogruppe Substituieren wir in der Buttersäure jeweils ein H-Atom an jedem C-Atom der Alkylkette durch eine Aminogruppe, dann ergeben sich die abgebildeten *Aminocarbonsäuren*. Alle drei Verbindungen haben dieselbe Summenformel, aber verschiedene Strukturformeln: Es handelt sich um *Konstitutionsisomere* (☞ Kap. 18.3.1).



α-Aminosäuren

Unter den denkbaren Aminocarbonsäuren sind die α-Aminocarbonsäuren am häufigsten. Verallgemeinert ergibt sich die Formel $R-CH(NH_2)-COOH$, die weiter oben schon farblich markiert zu sehen war. Die natürlich vorkommenden Aminosäuren unterscheiden sich lediglich in dem Rest R, den Sie sich für einige Aminosäuren einprägen müssen (Tab. 19/1).

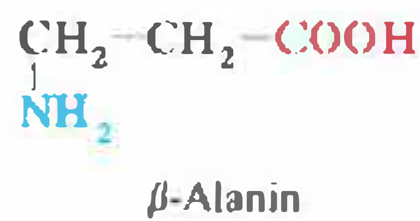
Tab. 19/1 Name, Abkürzung (Drei-Buchstaben- und Ein-Buchstaben-Code) und Formeln von zehn proteinogenen α-Aminosäuren.

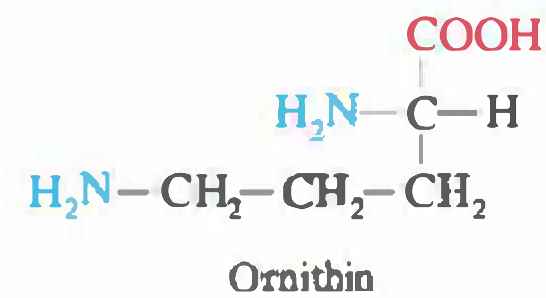
Name	Glycin	Alanin	Phenylalanin	Serin	Cystein
Abkürzung	Gly (G)	Ala (A)	Phe (F)	Ser (S)	Cys (C)
Formel	COOH H_2N-C-H H	COOH H_2N-C-H CH_3	COOH H_2N-C-H CH_2 C_6H_5 (Phenylring)	COOH H_2N-C-H CH_2 OH	COOH H_2N-C-H CH_2 SH
Name	Asparaginsäure	Glutaminsäure	Glutamin	Lysin	Histidin
Abkürzung	Asp (D)	Glu (E)	Gln (Q)	Lys (K)	His (H)
Formel	COOH H_2N-C-H CH_2 COOH	COOH H_2N-C-H CH_2 CH_2 COOH	COOH H_2N-C-H CH_2 CH_2 $O=C-NH_2$	COOH H_2N-C-H CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 NH_2	COOH H_2N-C-H CH_2 Imidazolring (N, NH)

proteinogene Aminosäuren

In Tabelle 19/1 sind nur zehn von insgesamt 21 bekannten proteinogenen Aminosäuren aufgeführt, die Ihnen als Bausteine der Proteine von Lebewesen begegnen werden. Wir beschränken uns auf diese, weil sie genügen, um alle grundlegenden chemischen Zusammenhänge zu verstehen. Einige der hier fehlenden Aminosäuren tauchen an anderer Stelle im Text auf, z.B. Arginin (Arg/R), Tyrosin (Tyr/Y) oder Tryptophan (Trp/W). Es gibt wenig Sinn, Aminosäuren auswendig zu lernen, besser ist es, sie von der Funktion her kennenzulernen. Hervorzuheben ist, dass die Aminosäuren Cystein (Cys/C) und Methionin (Met/M) schwefelhaltig sind. Interessanterweise kann sogar Selen an die Stelle von Schwefel treten. Das Selenocystein (Sec/U) wird heute als die 21. proteinogene Aminosäure gesehen.

Alle anderen der über 200 in der Natur vorkommenden Aminosäuren werden als nicht proteinogen bezeichnet, dazu gehören vor allem D-Aminosäuren, die bei Bakterien häufig sind, oder solche, die keine α-Aminogruppe enthalten. Beispiele sind das β-Alanin als Baustein von Coenzym A (☞ Kap. 16.2.5) oder die oben genannte γ-Aminobuttersäure (Abk. GABA von engl. *gamma-aminobutyric acid*) als inhibitorischer Neurotransmitter. Ein Sonderfall ist das nicht proteinogene Ornithin, das dem Lysin ähnlich ist, aber nur im Harnstoffzyklus eine Rolle spielt (☞ Kap. 17.1).







Es gibt essentielle Aminosäuren

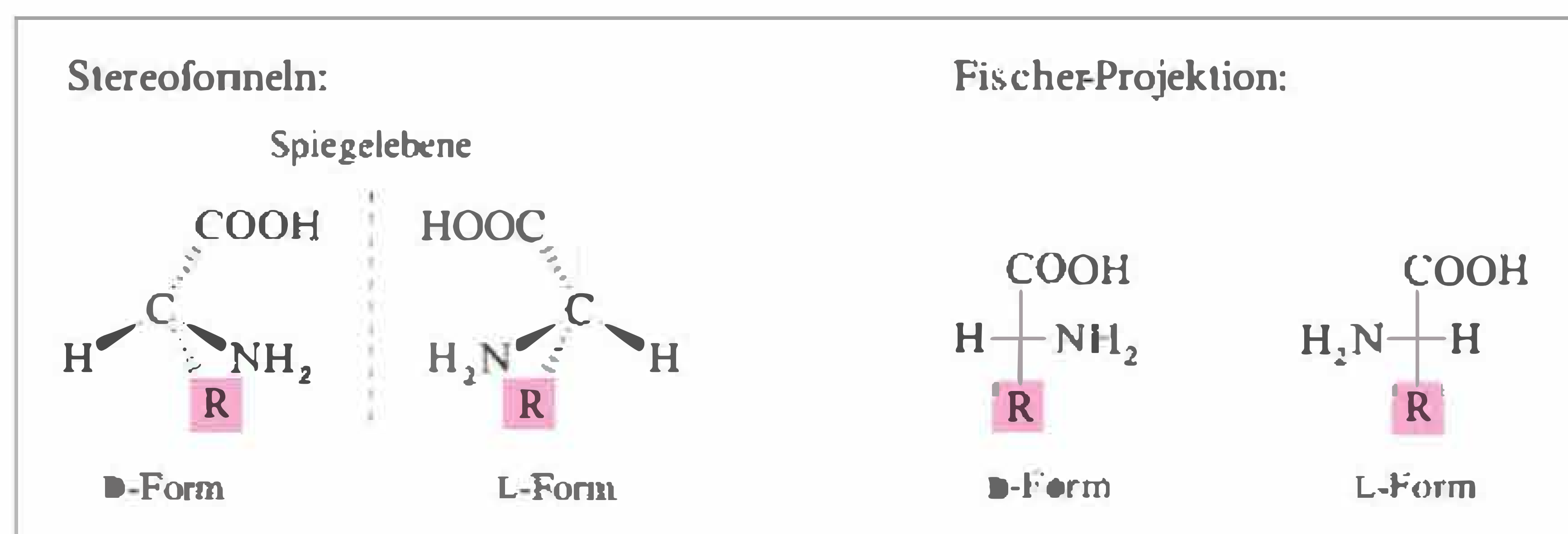
Molekularer *Stickstoff* ist Hauptbestandteil der Erdatmosphäre. Bevor er vom Menschen genutzt werden kann, muss er von Mikroorganismen *fixiert* und von Pflanzen als *Ammoniak* aufgenommen bzw. in *Aminosäuren* eingebaut werden. Aus den Aminosäuren werden dann die *Proteine* gebildet und kommen so in die Nahrungskette von Tier und Mensch. Der Mensch ist von dieser Nahrungskette unmittelbar abhängig, denn er kann nur 10 von den 21 *proteinogenen* Aminosäuren im Stoffwechsel selbst aufbauen, die anderen 11 müssen mit der Nahrung aufgenommen werden, sie sind essentiell. Diese essentiellen Aminosäuren werden aus dem Proteinanteil der Nahrung freigesetzt und dann für den Aufbau der *körpereigenen Proteine* genutzt.

essentielle Aminosäuren

Bei der Ernährung ist auf eine ausgewogene Zusammensetzung der Nahrungsproteine zu achten. Wenn nur eine der essentiellen Aminosäuren fehlt oder in zu geringer Menge angeboten wird, steht die Gesundheit auf dem Spiel. Essentielle Aminosäuren sind: Histidin (His), Isoleucin (Ile), Leucin (Leu), Lysin (Lys), Methionin (Met), Phenylalanin (Phe), Threonin (Thr), Tryptophan (Trp) und Valin (Val). Zusätzlich sind Arginin (Arg) und evtl. auch Tyrosin (Tyr) nur für den heranwachsenden Menschen essentiell.

19.1.2 Chiralität

Mit Ausnahme des *Glycins* (R = H) sind die in der Tabelle 19/1 aufgeführten Aminosäuren *chiral*, d. h., das tetraedrische α-C-Atom trägt vier verschiedene Substituenten. Es existieren *Enantiomere*, deren Konfiguration durch die Buchstaben D oder L gekennzeichnet wird (☞ Kap. 18.1.4). Für die Enantiomere ergeben sich folgende *Stereoformeln* und jeweils daneben die *Fischer-Projektion* (R sind z. B. die Reste der Aminosäuren aus Tab. 19/1).



Fischer-Projektion

Das α-C-Atom ist so gedreht, dass die C-Atom-Kette vertikal und das am höchsten oxidierte C-Atom (Carboxylgruppe) oben steht. So lässt sich aus der Stereoformel die zugehörige Fischer-Projektion ableiten (☞ Kap. 18.1.4). Der Schnittpunkt von waagerechter und senkrechter Bindungslinie symbolisiert das α-C-Atom. Bei allen proteinogenen Aminosäuren, die chiral sind, hat das α-C-Atom L-Konfiguration. Dies entspricht der S-Konfiguration in der *R/S*-Nomenklatur (☞ Kap. 18.1.4) mit Ausnahme von Cystein und Selenocystein. Beide sind R-konfiguriert, weil sich durch die höhere Ordnungszahl des Schwefels ($_{16}S$) bzw. Selens ($_{34}Se$) im Vergleich zum Sauerstoff die Priorität der Substituenten am Chiralitätszentrum ändert. Threonin (☞ Kap. 18.2.1) ist die einzige proteinogene Aminosäure mit zwei Chiralitätszentren.

! Die proteinogenen Aminosäuren sind chiral (Ausnahme: Glycin) und am α-C-Atom L-konfiguriert.

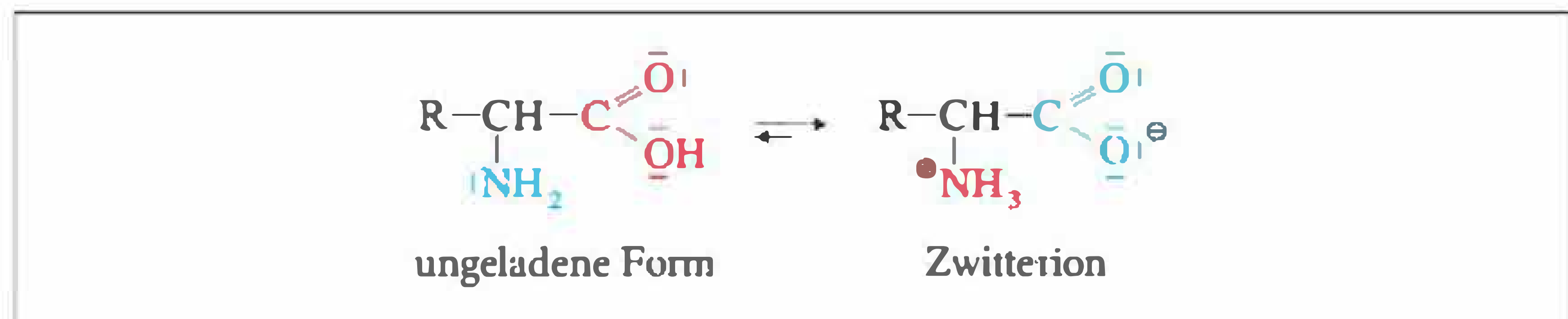
Wenn wir uns im Verlauf dieses Kapitels mit den Eigenschaften und Reaktionen der Aminosäuren beschäftigen, verzichten wir auf Schreibweisen, die die Stereochemie der Moleküle berücksichtigen.

19.1.3 Zwitterion

Aminosäuren enthalten im selben Molekül eine funktionelle Gruppe mit *sauren* (rot) und eine mit *basischen* (blau) Eigenschaften, sie sind *amphoter*. Aus der ungeladenen Form gibt die Carboxylgruppe in wässriger Lösung ein Proton ab, das sich an das freie Elektronenpaar der Aminogruppe anlagern kann. Aus der Carboxylgruppe (Säure) wird jetzt die konjugierte Base (Carboxylat-Ion, blau), entsprechend aus der Aminogruppe (Base) die konjugierte Säure (Ammonium-Ion, rot). Die ungeladene Form steht mit dem Zwitterion, das man auch als „inneres Salz" *(Ammoniumcarboxylat)* ansehen kann, im Gleichgewicht. In diesem überwiegt allerdings das Zwitterion, das wie die ungeladene Form ein Ampholyt ist.

Zwitterion

Ampholyt



An dieser Protonenverschiebung ist das Wasser als Lösungsmittel beteiligt, d. h., das aus der Carboxylgruppe stammende Proton bindet nicht direkt an die Aminogruppe desselben Aminosäuremoleküls. Die Wassermoleküle nehmen Protonen auf und geben sie an anderer Stelle weiter. Es pendelt sich eine bestimmte H_3O^{+}-Konzentration ein, d. h., die wässrige Aminosäurelösung hat einen bestimmten pH-Wert, der von der *Acidität* bzw. *Basizität* der funktionellen Gruppe abhängt. Nach außen hin sind die Ladungen ausgeglichen.

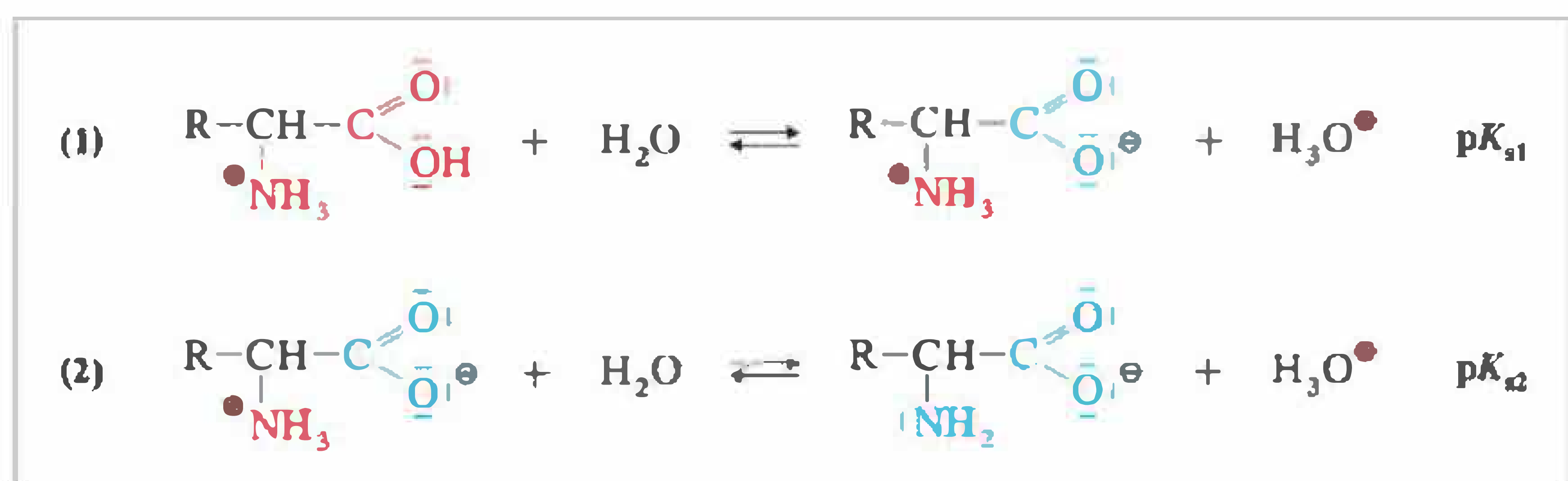
Das Zwitterion einer Aminosäure bleibt auch dann existent, wenn das Wasser verdampft wird. In festem Zustand werden elektrostatische Kräfte zwischen den Molekülen wirksam (wie bei Salzen), was verständlich macht, dass Aminosäuren bei Raumtemperatur *fest* sind und einen *hohen* Schmelzpunkt haben. Weil polare Gruppen im Molekül überwiegen, sind Aminosäuren in der Regel *wasserlöslich*, vor allem, wenn der Rest auch polar *(hydrophil)* ist, z. B. bei Glu, Asp oder Ser. Bei unpolaren *(hydrophoben)* Resten, wie z. B. bei Phe oder Leu, ist die Wasserlöslichkeit geringer. Es ergibt durchaus Sinn, die Aminosäuren nach ihrer Polarität zu klassifizieren (Tab. 19/2).

hydrophil
hydrophob

19

19.1.4 Molekülform in Abhängigkeit vom pH-Wert

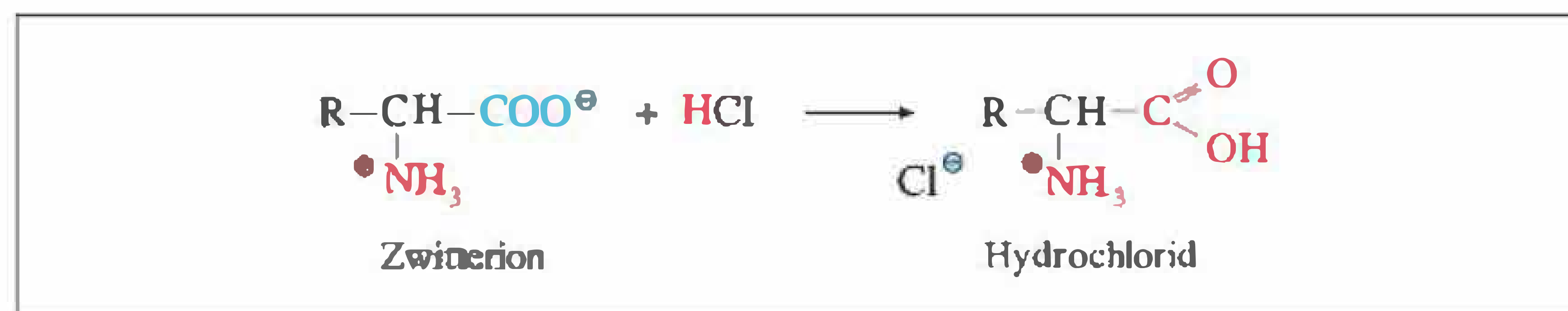
Für die einzelnen funktionellen Gruppen einer Aminosäure existieren aufgrund der Wechselwirkung mit dem Wasser verschiedene Dissoziationsgleichgewichte.



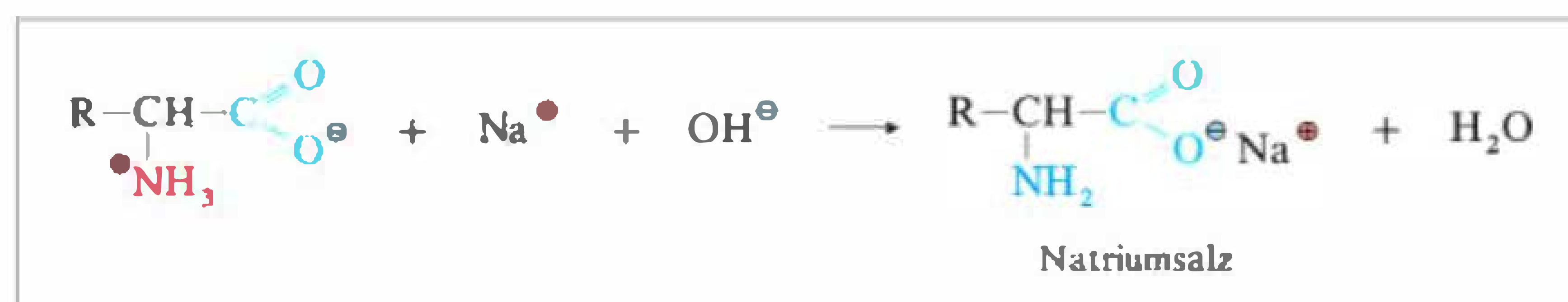
Für jede der funktionellen Gruppen ergibt sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes der K_s-Wert und daraus der *pK_s-Wert* (pK_s = – ^{10}log K_s). Die funktionellen Gruppen werden nach abnehmender Acidität durchnummeriert. pK_{s1} beträgt für neutrale α-Aminosäuren 2 – 3 und pK_{s2} etwa 10. Es fällt auf, dass die Carboxylgruppe *acider* ist als in einer normalen Monocarbonsäure (Essigsäure pK_s = 4,76). Die Ursache dafür ist bei der positiv geladenen, α-ständigen Ammoniumgruppe zu suchen, die die Abspaltung eines positiv geladenen Teilchens (hier Proton) aus dem Molekül erleichtert. Die $NH_3^{\oplus}$-Gruppe wirkt damit auf den pK_s-Wert einer Carboxylgruppe wie ein elektronegativer Substituent (z.B. –Cl) in gleicher Position (☞ Kap.16.1.2).

Hydrochlorid

Salzbildung. Gebt man von der wässrigen Lösung des Zwitterions aus und gibt eine starke Säure (z.B. HCl) dazu, dann wird das Carboxylat-Ion protoniert. Am Ende liegt das Aminosäure-Molekül als *Kation* vor, dessen positive Ladung durch das $Cl^{\ominus}$-Ion ausgeglichen wird. Entstanden ist ein Salz der Aminosäure, in unserem Fall das Hydrochlorid.



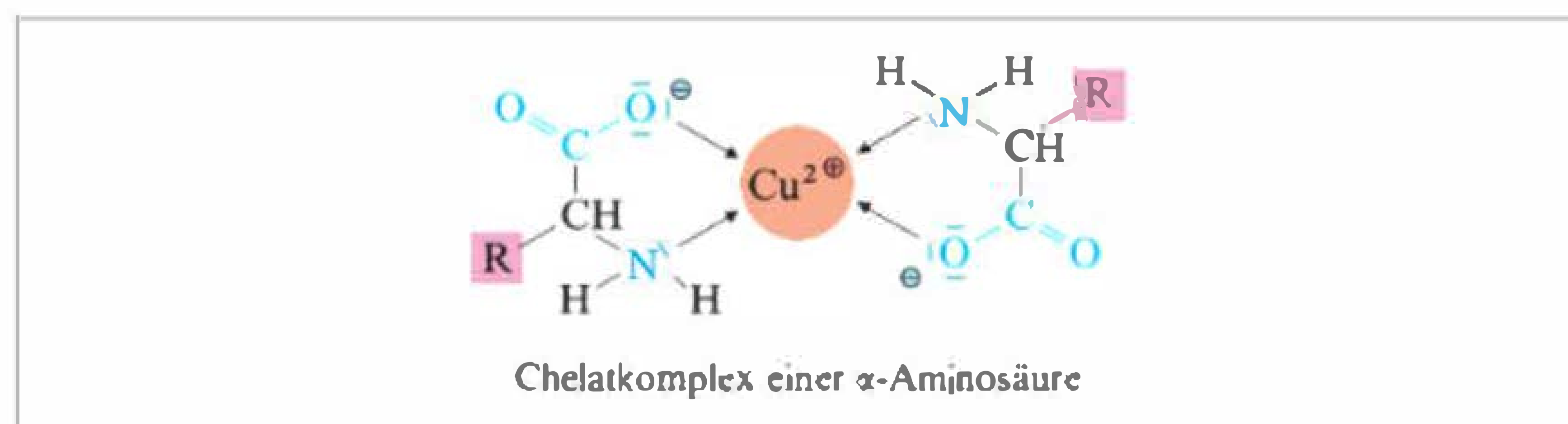
Gibt man umgekehrt zur wässrigen Aminosäurelösung eine Base (z.B. NaOH), so geben die $NH_3^{\oplus}$-Gruppen des Zwitterions Protonen an die $OH^{\ominus}$-Ionen ab. Aus dem Zwitterion wird ein Anion, dessen negative Ladung ein $Na^{\oplus}$-Ion ausgleicht. Entstanden ist das Natriumsalz der Aminosäure.



19.1.5 Chelatkomplexe

Chelatkomplex

Die Anionen einer α-Aminosäure bilden mit $Cu^{2\oplus}$-Ionen blaue, gut kristallisierende *Chelatkomplexe* (☞ Kap.10.3). Als Liganden treten das N-Atom der NH_2-Gruppe und ein Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe auf. Unter Einbeziehung des Metallions entsteht ein Fünfring. Da $Cu^{2\oplus}$ die Koordinationszahl 4 hat, treten zwei Aminosäure-Moleküle an das *Zentral-Ion*. Der kristalline Chelatkomplex enthält zusätzlich noch 1 – 2 Moleküle Hydratwasser. Sofern der Rest R keine weitere Ladung trägt, ist der gesamte Chelatkomplex neutral und wenig wasserlöslich. Ein überraschender Effekt, da die einzelnen Bestandteile des Chelatkomplexes ($Cu^{2\oplus}$ und das Aminosäure-Anion) gut in Wasser löslich sind. Verständlich wird dies, weil die *hydrophilen* Gruppen der Liganden-Moleküle in das Innere des Chelatkomplexes weisen und dort das $Cu^{2\oplus}$-Ion einhüllen.



Chelatkomplex einer α-Aminosäure

19

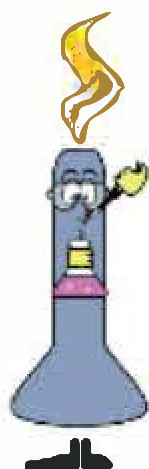
Stabilisierung von Raumstrukturen. In einem *Chelatkomplex* werden Aminosäuren in bestimmter Weise *räumlich* fixiert, entsprechend auch die Reste R am α-C-Atom. Auf diese Weise können Metallionen die Struktur komplizierter Moleküle beeinflussen, an deren Aufbau Aminosäuren beteiligt sind. Neben $Cu^{2⊕}$ kommen bei Enzymen z.B. $Zn^{2⊕}$, $Mn^{2⊕}$ oder $Fe^{2⊕}$ vor (☞ Kap. 2.5 und 10.6).

19.1.6 Titrationskurve und Puffereigenschaften

Kation
Zwitterion
Anion

Wir haben gesehen, dass es vom pH-Wert einer Lösung abhängt, welche Molekülform einer Aminosäure überwiegt. Kation, Zwitterion oder Anion stehen miteinander im Gleichgewicht, d. h., die Formen existieren in unterschiedlicher Konzentration auch nebeneinander. Der ungeladenen Form kommt die *geringste* Bedeutung zu, obwohl Aminosäuren häufig so geschrieben werden. Solange es nur um die Struktur geht (Konstitution und Konfiguration), spielt das keine Rolle. Will man jedoch die Eigenschaften der Aminosäuren verstehen, darf man bei dieser Formel nicht stehen bleiben, sie ist dann sogar *falsch*.

Beispiel: Wir wollen jetzt 10 mL einer 0,1 M Lösung von Glycin-hydrochlorid mit 0,1 M NaOH titrieren. Die Änderung des pH-Wertes bei Zugabe der Base wird mit einem pH-Meter gemessen und als *Titrationskurve* (Abb. 19/1) aufgezeichnet.



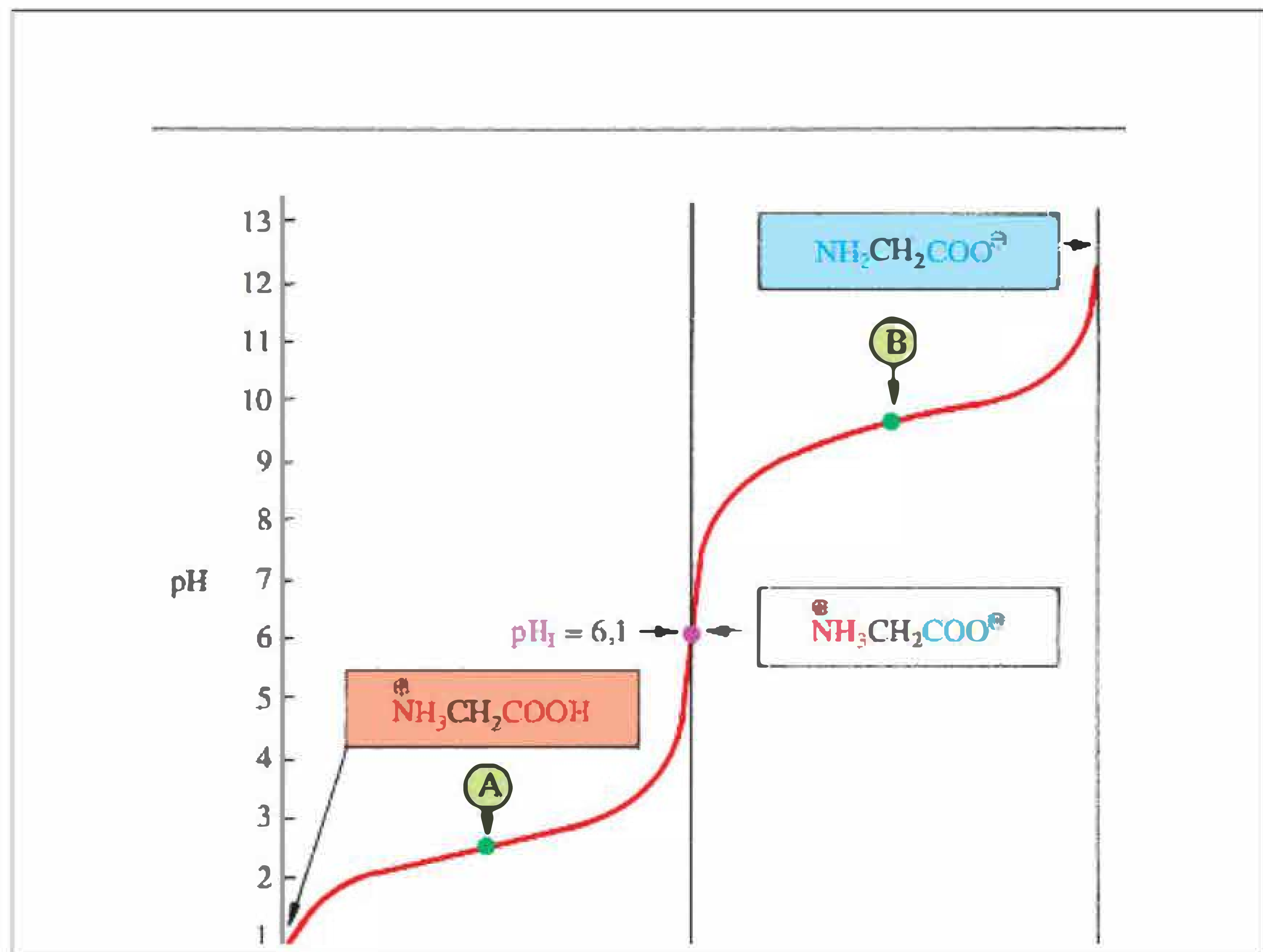


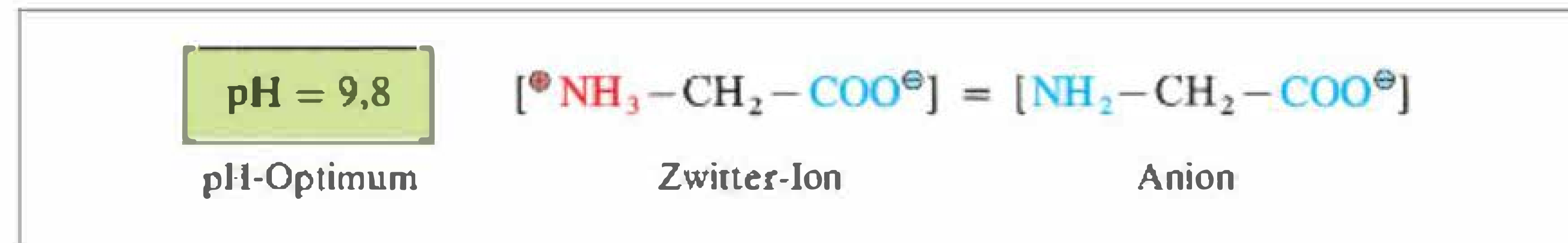
Abb.19/1 Titrationskurve von Glycin-hydrochlorid mit NaOH (pH_I = isoelektrischer Punkt)

Die zweistufige Kurve ist für eine *zweiprotonige* Säure typisch. Den Äquivalenzpunkt für die 1. Stufe (Kation ⟶ Zwitterion) erreicht man nach Zugabe von 10 mL (ein Äquivalent) der Lauge, den für die 2. Stufe (Zwitterion ⟶ Anion) nach 20 mL. Der pH-Wert am Wendepunkt (A) des ersten Kurvenastes (nach Zugabe von 5 mL) entspricht $pK_{s1} = 2{,}4$, der Wendepunkt (B) im zweiten Kurvenast führt zu $pK_{s2} = 9{,}8$.

pH-Optimum
Glycin-Puffer

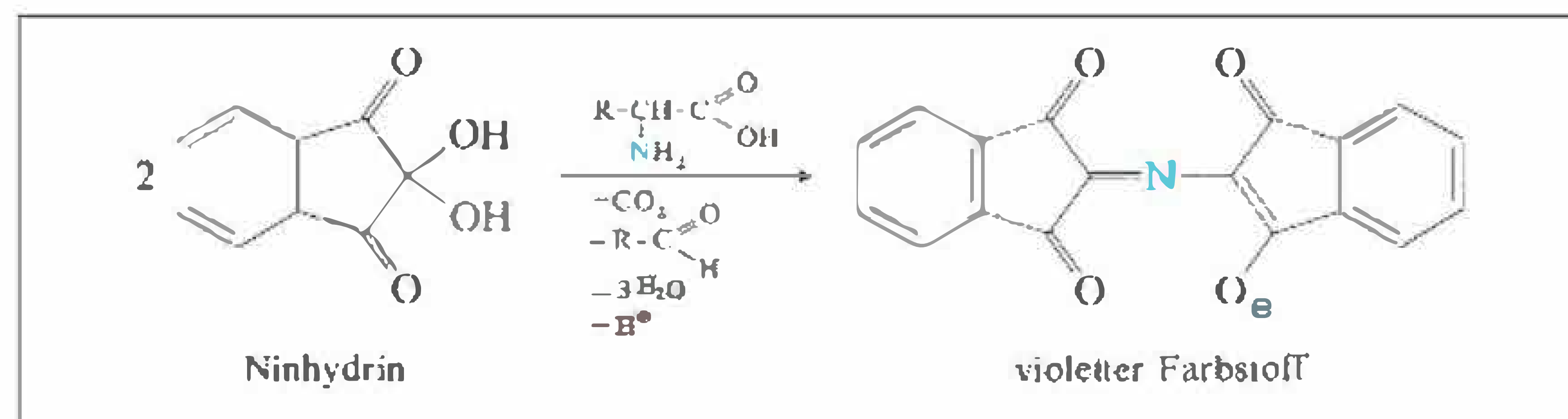
Außer den pK_s-Werten und dem pH-Wert am Äquivalenzpunkt der beiden Stufen lässt sich aus der Titrationskurve ablesen, dass es für Glycin und seine Salze zwei Pufferbereiche gibt, die ihr *pH-Optimum* entsprechend den pK_s-Werten bei 2,4 (Punkt A) und 9,8 (Punkt B) haben. Glycin-Puffer im alkalischen Bereich werden häufig verwendet; man geht von einer Glycinlösung mit vorgegebener Konzentration (z.B. 0,2 M) aus und stellt mit NaOH den

gewünschten pH-Wert ein. Aus der *Puffergleichung* ergibt sich, dass beim pH-Optimum (pH = 9,8) folgende Puffersubstanzen in gleicher Konzentration nebeneinander vorliegen.



19.1.7 Isoelektrischer Punkt

Welchen Anteil die verschieden geladenen Molekülformen einer Aminosäure in einer wässrigen Lösung haben, hängt vom pH-Wert ab. Bei einem definierten pH-Wert lässt sich der Ladungszustand von Aminosäuren experimentell nachweisen, indem man die Wanderung der Aminosäuren im elektrischen Feld beobachtet. Die Methode bezeichnet man als Elektrophorese (☞ Kap. 5.6). Da Aminosäuren farblos sind, muss man sie im Anschluss an das Experiment auf dem getrockneten Filterpapier durch Anfärben mit Ninhydrin sichtbar machen. Ninhydrin bildet mit Aminosäuren einen violetten Farbstoff.



Folgendes lässt sich bei der Elektrophorese des Glycins beobachten (Abb. 19/2): Bei pH = 2 wandert die Aminosäure zur Kathode (–), denn die Kationen überwiegen. Bei pH = 11 liegen vor allem Anionen vor, die in der Pufferlösung zur Anode (+) wandern. Bei einem bestimmten pH-Wert entfernt sich die Aminosäure nicht vom Startfleck. In dem Fall herrscht ein *isoelektrischer* Zustand, d. h., die Zahl der negativen Ladungen kompensiert gerade die der positiven. Die Aminosäure liegt überwiegend als Zwitterion vor, das nach außen elektrisch neutral ist. Es kommt keine Bewegung zu einer der Elektroden zustande. Am isoelektrischen Punkt hat jede Aminosäure außerdem die geringste Wasserlöslichkeit.

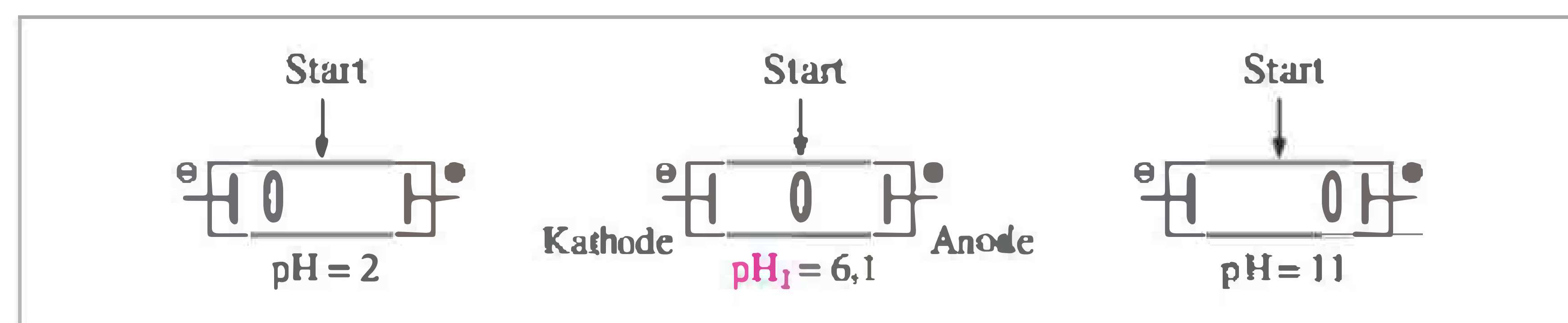
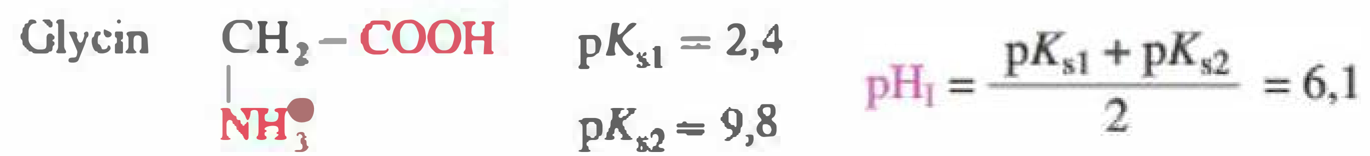


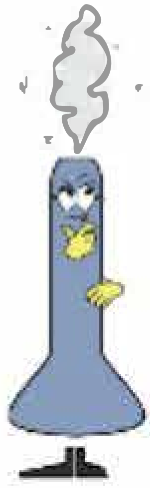
Abb. 19/2 Prinzip der Elektrophorese für Glycin.

isoelektrischer Punkt

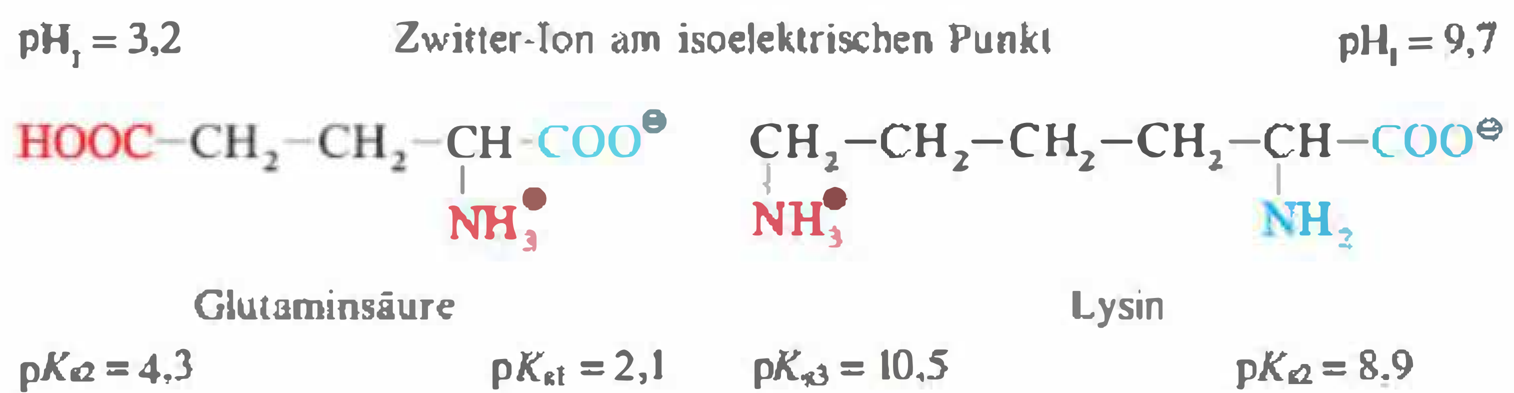
! Der pH-Wert, bei dem der isoelektrische Zustand erreicht wird, heißt **isoelektrischer Punkt** (pH_I). Er ist eine für jede Aminosäure charakteristische Konstante, die von den pK_s-Werten der funktionellen Gruppen abhängt.

Für das *Glycin* lässt sich der dem isoelektrischen Punkt entsprechende pH-Wert aus dem *arithmetischen* Mittel der beiden pK_s-Werte berechnen.





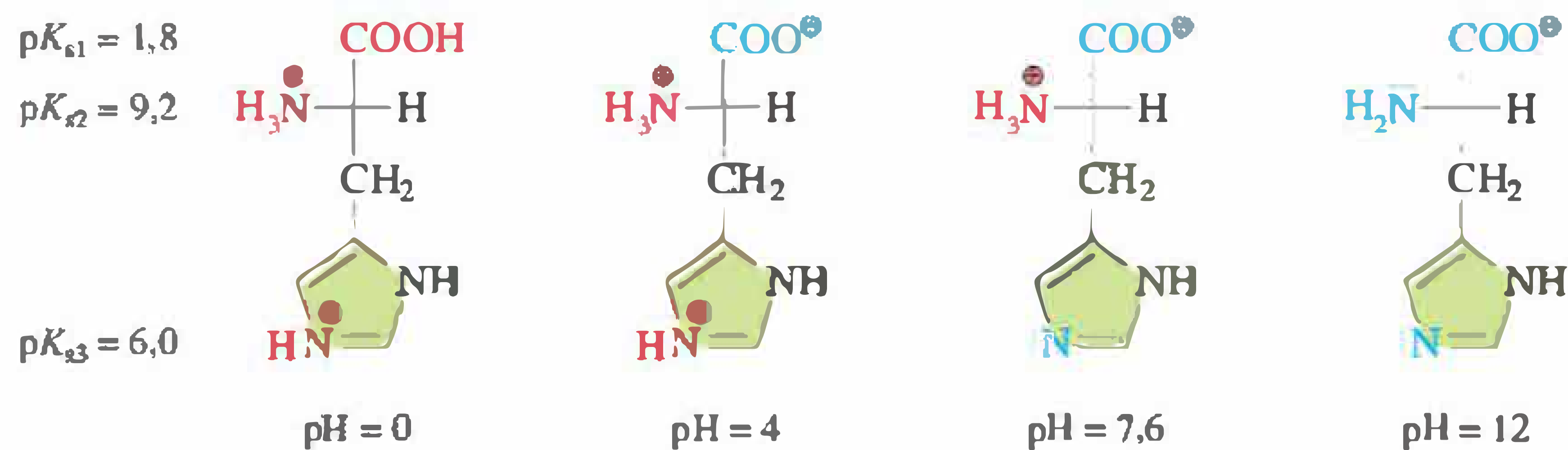
Enthält eine Aminosäure noch weitere saure oder basische Gruppen im Rest R, so werden zur Berechnung des isoelektrischen Punktes aus den pK_s-Werten im ersten Fall nur die pK_s-Werte der sauren und im zweiten Fall die der basischen Gruppen berücksichtigt.



saure/basische/ neutrale Aminosäure

Bei der *Glutaminsäure* verschiebt sich der isoelektrische Punkt in den sauren Bereich ($pH_I = 3{,}2$), man zählt diese Verbindung – ebenso wie die Asparaginsäure – zu den „sauren" Aminosäuren. Beim *Lysin* erfolgt die Verschiebung in den alkalischen Bereich ($pH_I = 9{,}7$), man spricht von einer „basischen" Aminosäure (Tab. 19/2). Demgegenüber werden Aminosäuren mit einem isoelektrischen Punkt zwischen $pH_I = 5 - 6{,}5$ als „neutral" bezeichnet (z. B. Glycin, Alanin, Phenylalanin und Glutamin). Beim *Histidin* liegt der isoelektrische Punkt im schwach basischen ($pH_I = 7{,}6$), d.h. im physiologischen pH-Bereich. Das Stickstoffatom im Ring, das bei pH = 7,6 kein Wasserstoffatom trägt, ist schwach basisch ($pK_s = 6{,}0$), d.h., im Bereich pH = 4 – 8 kann dieses N-Atom protoniert oder deprotoniert werden, was bei vielen Enzymreaktionen genutzt wird.

Molekülformen des Histidins in Abhängigkeit vom pH-Wert:



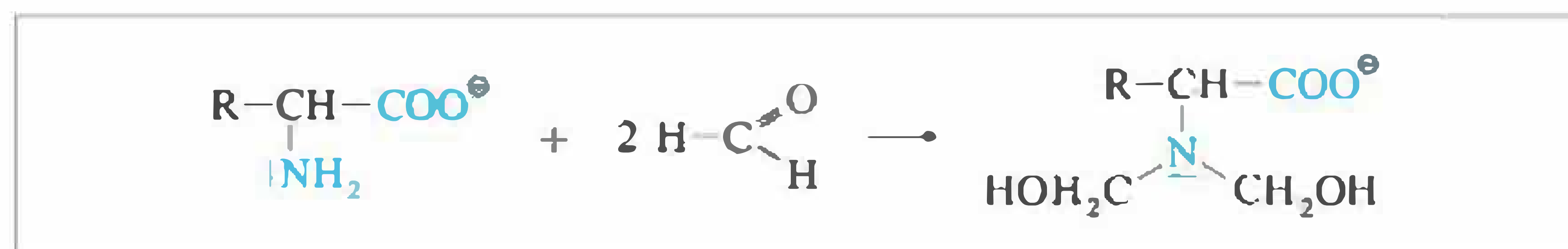
Tab. 19/2 Die 21 proteinogenen Aminosäuren im Drei-Buchstaben-Code geordnet nach pH-Bereichen der isoelektrischen Punkte und nach Polarität.

Aminosäure	Bereich von pH_I	Polarität
Arg, Lys, His	basisch	polar
Ala, Ile, Leu, Met, Phe, Pro, Trp, Val	neutral bis schwach sauer	unpolar
Asn, Cys, Gln, Gly, Sec, Ser, Thr, Tyr	neutral bis schwach sauer	polar
Asp, Glu	sauer	polar

! Aminosäuren werden anhand ihrer pH_I-Werte als sauer, neutral oder basisch klassifiziert. Anhand ihrer Reste R unterscheidet man ferner unpolare (hydrophobe) und polare (hydrophile) Aminosäuren (Tab. 19/2).

Aus der analytischen Trickkiste. Sie erhalten die Aufgabe, den Gehalt einer Glycinlösung durch Titration mit 0,1 M Natronlauge zu bestimmen. Als Indikator steht Phenolphthalein zur Verfügung (☞ Kap. 8.6, 8.9). Ein Blick auf die Titrationskurve des Glycins (☞ Abb. 19/1) zeigt Ihnen, dass der Äquivalenzpunkt bei etwa pH = 12 liegt. Der Farbumschlag des Phenolphthaleins (farblos nach rot) erfolgt aber schon bei pH = 8 – 10, d.h., so können Sie den Äquivalenzpunkt der Titration also nicht bestimmen.

Nun kommt der Trick (Bestimmung nach *Sörensen*): Sie titrieren die Glycinlösung in Gegenwart von Phenolphthalein bis zum Farbumschlag und notieren sich die mL 0,1 M NaOH, die sie bis dahin verbraucht haben. Die nunmehr schwach alkalische Lösung versetzen Sie mit einem Überschuss an Formaldehyd, der natürlich keine Ameisensäure enthalten darf (vorher prüfen). Formaldehyd addiert sich zweifach an die freie Aminogruppe des Glycins.



Durch die beiden Hydroxymethylengruppen am N-Atom wird dieses schwächer basisch, d.h., der pK_{s2}-Wert verschiebt sich von 9,8 auf ca. 6,8. Die noch nicht vollständig titrierten Protonen des Glycins verschieben den pH-Wert der Lösung von pH = 8 vor der Formaldehyd-Zugabe auf etwa pH = 5 nach der Zugabe. So kann mit 0,1 M NaOH bis zum erneuten Farbumschlag titriert werden, der jetzt ziemlich genau am Äquivalenzpunkt erfolgt. Die bis dahin verbrauchten mL 0,1 M NaOH werden mit dem ersten Wert zum Gesamtverbrauch addiert. Daraus lässt sich der Gehalt der Glycinlösung berechnen.

19.1.8 Decarboxylierung zu biogenen Aminen

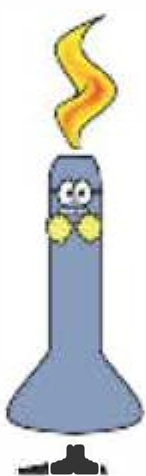
Von den Aminosäuren leiten sich einige wichtige Amine ab, die man als biogene Amine bezeichnet. Formal ist bei ihnen die Carboxylgruppe (–COOH) durch ein H-Atom ersetzt. Biogene Amine entstehen enzymkatalysiert. Zur Aktivierung wird mit Pyridoxalphosphat ein Imin gebildet (☞ Kap. 14.6). In Gegenwart entsprechender Enzyme kommt es dann nicht zur Transaminierung, sondern zur *Decarboxylierung*. Im nachfolgenden Formelbild finden Sie einige Beispiele für diese Reaktion.

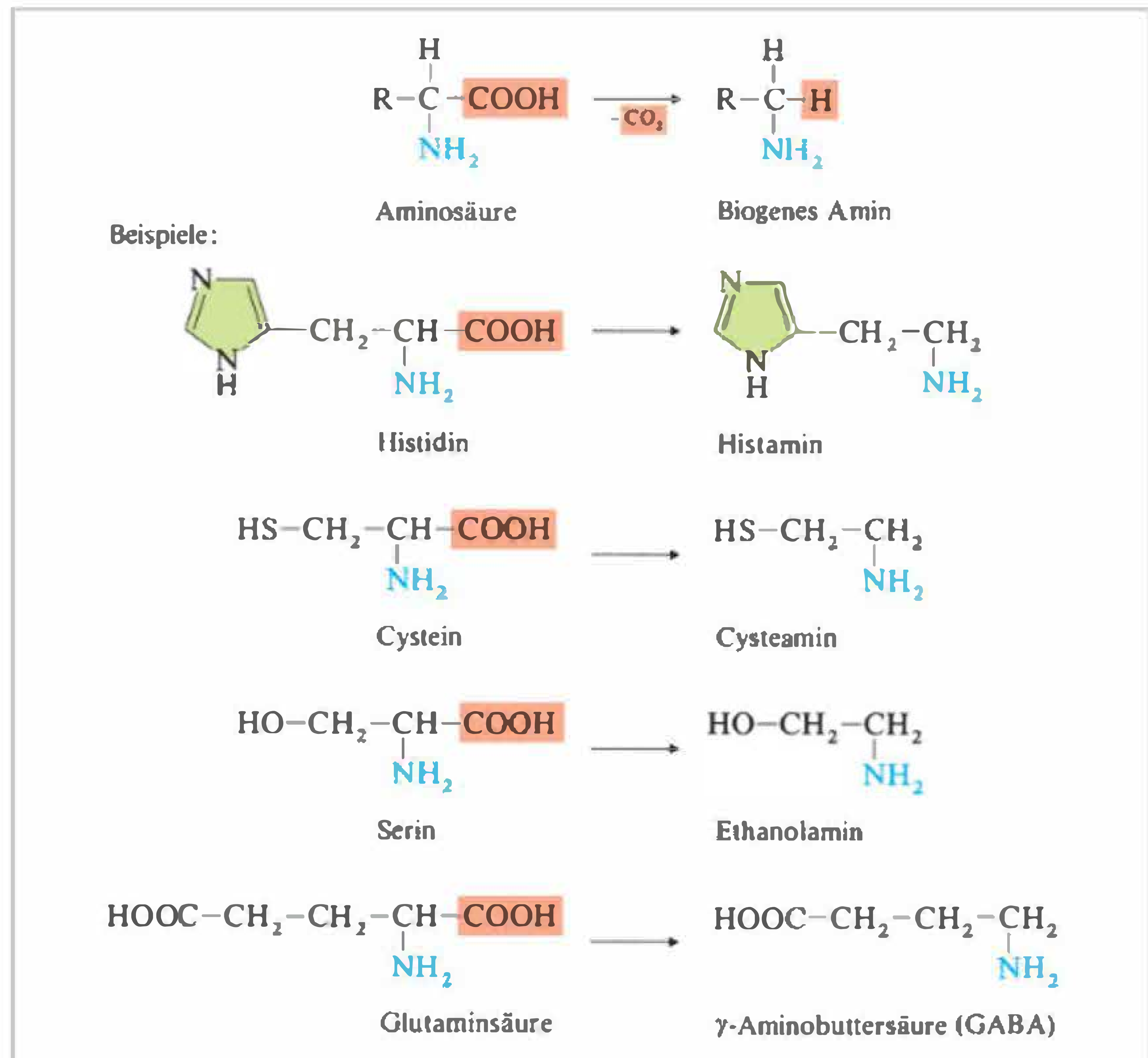


! Die Abspaltung von CO_2, die zum Verlust einer Carboxylgruppe führt, bezeichnet man als Decarboxylierung. Aus Aminosäuren entstehen biogene Amine.

Histamin – ein Mediator bei Allergien

Histamin entsteht bei der Decarboxylierung von Histidin. Es kommt beim Menschen in allen Geweben vor und wird in *Mastzellen* (Haut, Lunge, Darm u.a.) oder *basophilen Granulozyten* (Blut, Knochenmark) gespeichert. Die Freisetzung erfolgt u.a. durch eine *Immunglobulin(Ig)-E-vermittelte Überempfindlichkeitsreaktion*, die durch bestimmte Substanzen *(Allergene)* gefördert wird. Freies Histamin stimuliert Histamin-Rezeptoren, die Stoffwechselreaktionen auslösen. Histamin ist weder ein Allergen, noch ist es für die Allergiesymptome direkt verantwortlich; es ist ein Vermittler (Mediator). Zu den auftretenden Wirkungen gehören z.B. Blutdruckabfall, Erhöhung der Kapillarpermeabilität und Herzfrequenz, Kontraktion der glatten Muskulatur in Bronchien und Darm, Juckreiz. Die Reaktionen des Körpers können sehr heftig sein, wenn eine besondere Sensibilisierung für bestimmte Allergene (z.B. Penicillin, Bienengift, Pollen, Erdbeeren) besteht; es kommt im Extremfall zum anaphylaktischen Schock. Für die Behandlung allergischer Reaktionen verwendet man Antihistaminika. Dies sind Arzneistoffe, die Histamin *kompetitiv* von seinen Rezeptoren verdrängen.

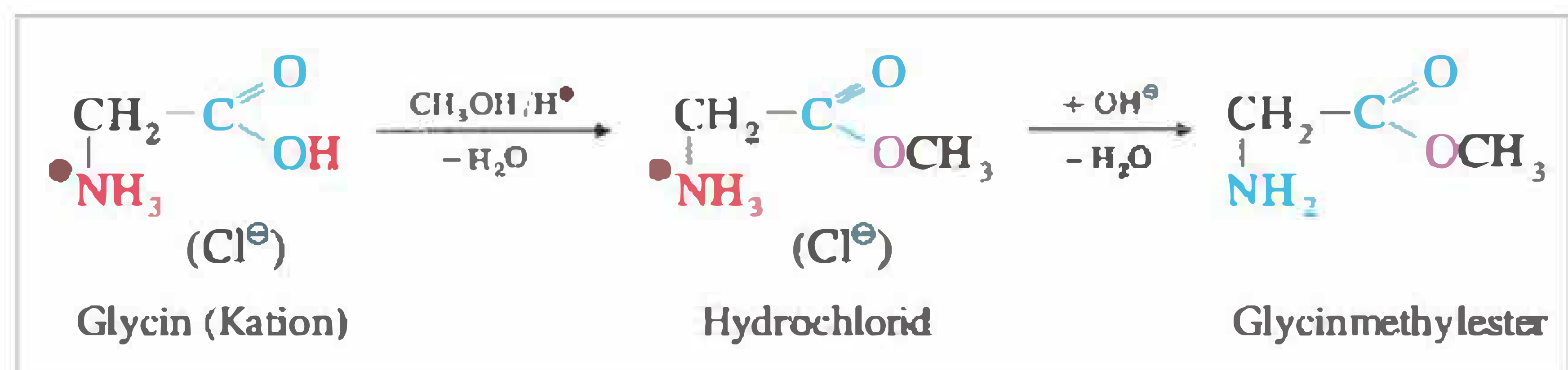




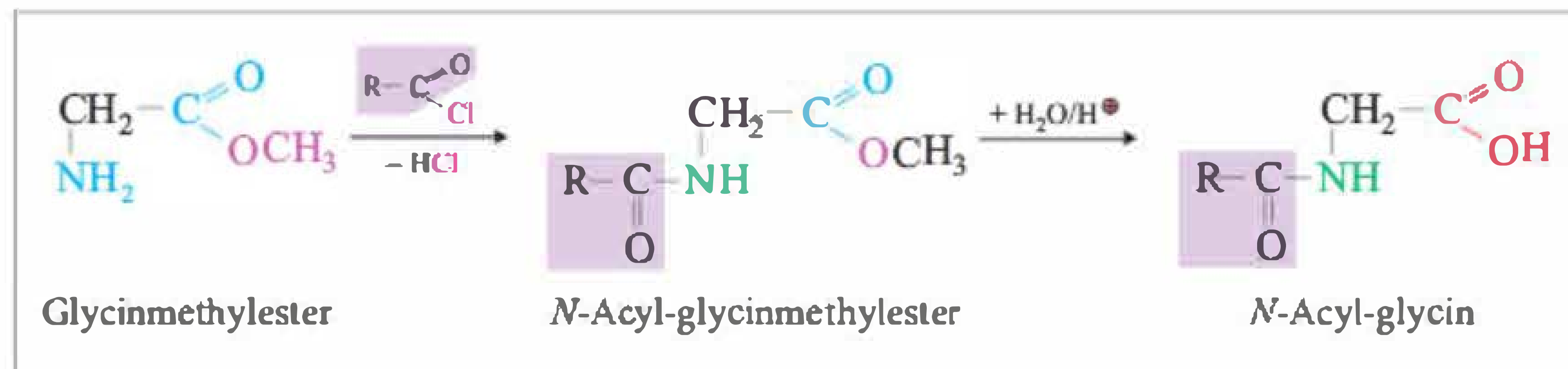
19.1.9 Veresterung und Acylierung

Jede Aminosäure hat zwei Gesichter, das der sauren Carboxylgruppe und das der basischen Aminogruppe. Will man an einem solchen System chemische Reaktionen durchführen, muss man sich entscheiden, welches der Gesichter verändert werden soll. Zum einen muss man sich in der Carbonsäure-Chemie auskennen (☞ Kap. 16), zum anderen sich an der Chemie der primären Amine orientieren (☞ Kap. 13.4). Das Prinzip solcher Reaktionen soll am Glycin verdeutlicht werden.

Esterbildung. Die *Carboxylgruppe* des Glycins lässt sich mit Methanol in Gegenwart von HCl verestern. Wegen der Anwesenheit der Säure entsteht das Hydrochlorid des Methylesters. Mit Hilfe einer Base lässt sich die basische Aminogruppe freisetzen.



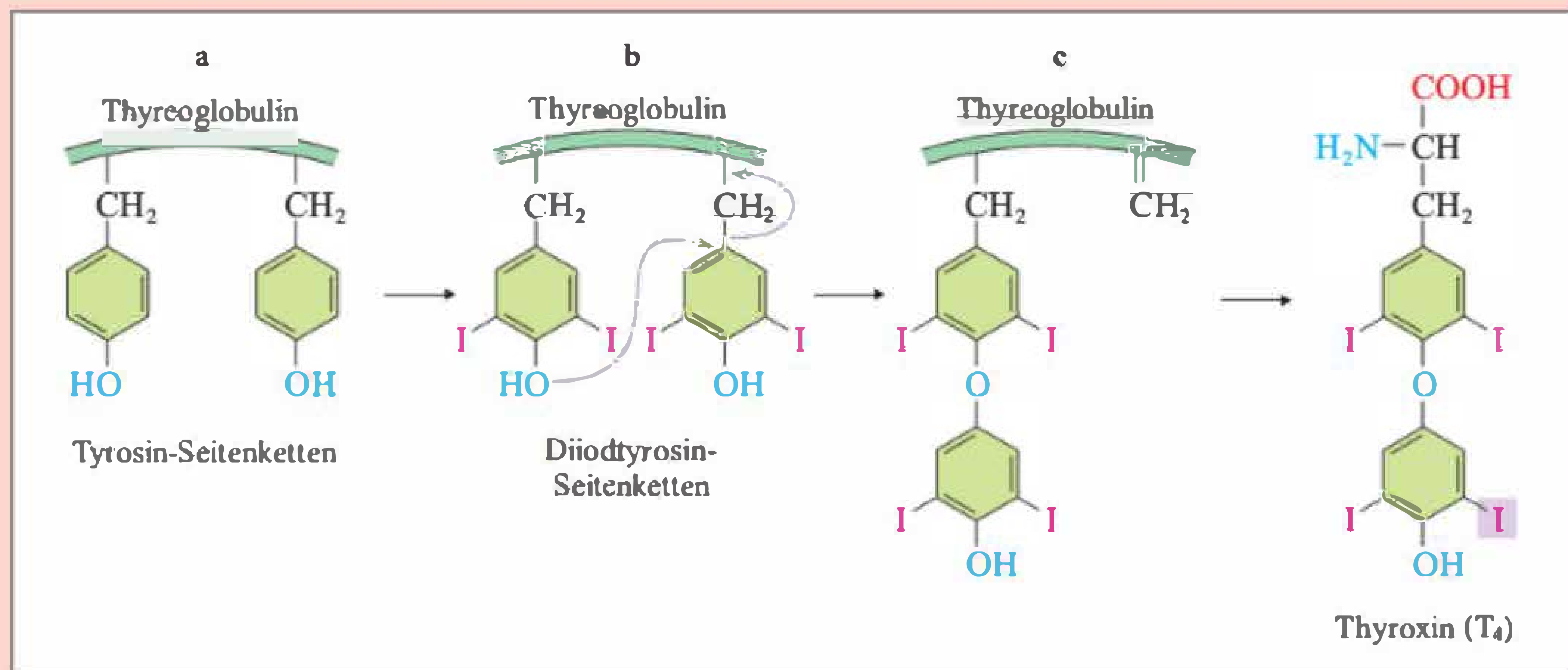
N-Acylierung. Die freie NH_2-Gruppe des Glycinmethylesters entspricht einem primären Amin und reagiert mit einem Säurechlorid zum N-Acyl-Derivat, einem Säureamid. Um *N-Acyl-glycin* zu erhalten, muss der Methylester unter so milden Reaktionsbedingungen hydrolysiert werden, dass die Säureamidgruppe erhalten bleibt. *N*-Acyl-glycin verhält sich wie eine aliphatische Carbonsäure.



Der Methylester übernimmt die Rolle einer *Schutzgruppe*, damit die NH_2-Gruppe derivatisiert werden kann. Umgekehrt übernimmt die N-Acyl-Gruppe dieselbe Aufgabe, damit man die Carboxylgruppe gezielt verändern kann. Dieses Wechselspiel mit den funktionellen Gruppen spiegelt das Prinzip wider, nach dem Peptidsynthesen ablaufen (☞ Kap. 19.2.2).



Hormone der Schilddrüse.
Iod, ein essentielles Spurenelement, ist Bestandteil des Schilddrüsenhormons L-Thyroxin (*Tetraiodthyronin*, T_4). Thyroxin leitet sich von der Aminosäure *Tyrosin* ab. Als „Werkbank" für den Aufbau in der Schilddrüse dient das *Thyreoglobulin*, ein tyrosinreiches Protein (a). Die Tyrosinreste werden in ortho-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe mit Hilfe des Enzyms Thyreoperoxidase iodiert (b). Noch am Enzym übernimmt die phenolische OH-Gruppe einen Phenylrest aus der Nachbarschaft und bildet die typische Diphenylether-Struktur aus (c). Bei Bedarf wird das fertige L-Thyroxin (T_4) freigesetzt, das sich durch partiellen Verlust eines Iodatoms (in der Formel grau unterlegt) in das wirksamere *Triiodthyronin* (T_3) verwandeln kann. Beide werden im Blut an die Zielzellen transportiert und dort an spezifische intrazelluläre Rezeptoren angelagert. Als Folge tritt eine Stimulation des Grundumsatzes und der Wärmebildung ein. Krankheitsbilder entstehen durch eine Über- oder Unterproduktion der Hormone *(Hyperthyreose/Hypothyreose)*. Iodmangel führt im Extremfall zur Kropfbildung, ein Überangebot z. B. zu Gewichtsabnahme oder Hyperaktivität.

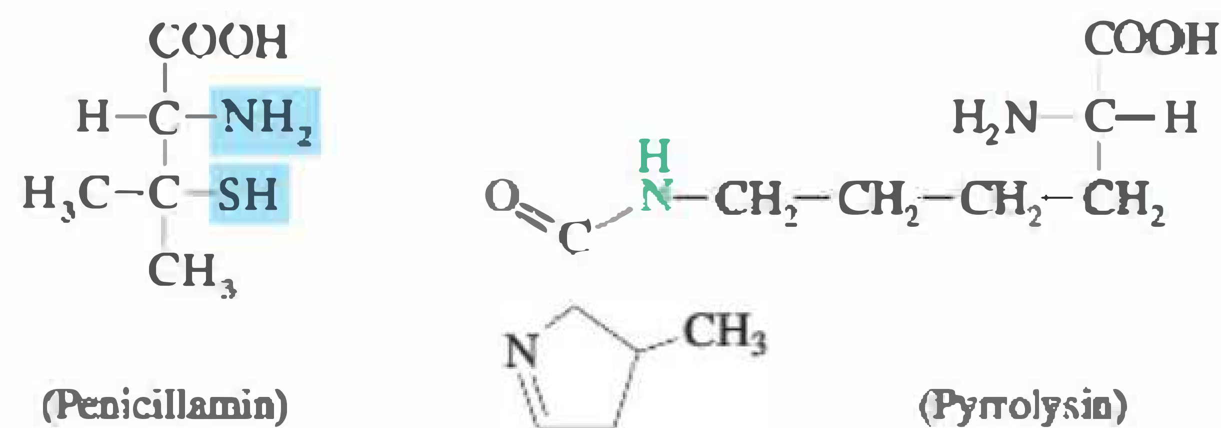


Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:
α-Aminosäuren – proteinogene Aminosäuren – essentielle Aminosäuren – hydrophobe und hydrophile Reste – D,L-Nomenklatur – Zwitterion – Hydrochlorid – Chelatkomplex – Glycin-Puffer – isoelektrischer Punkt – Elektrophorese – saure/basische/neutrale Aminosäuren – polare/unpolare Aminosäuren – Decarboxylierung – biogene Amine.

Aufgaben

1. Formulieren Sie D-*Cystein*, D-*Glutaminsäure* und D-*Alanin* in der Fischer-Projektion.
2. Gibt es vom Glycin *Enantiomere?* Begründen Sie die Antwort.
3. Formulieren Sie das *Zwitterion* des Phenylalanins und des Lysins.
4. Wie liegt *Lysin* in 1 M Salzsäure vor?
5. Welche der Carboxylgruppen der *Glutaminsäure* ist acider? Warum?
6. Gehört *Glutamin* (Gln) zu den sauren, neutralen oder basischen Aminosäuren?
7. Für Histidin gilt $pH_I = 7{,}6$. Warum verschiebt sich der Wert im Vergleich zu Alanin ($pH_I = 6{,}0$) ins Basische?
8. Bei welchem pH-Wert würden Sie Alanin und Glutaminsäure in der *Papierelektrophorese* trennen?
9. Ist es denkbar, dass eine Aminosäure *zwei* isoelektrische Punkte besitzt?
10. *Cysteamin* ist Bestandteil von *Coenzym A* (Formel ☞ Kap. 16.2.5). Woher stammt es? Wie ist es im Coenzym A eingebunden? Welche Bedeutung hat es im Coenzym A?
11. Die abgebildete Aminosäure trägt den Trivialnamen *Penicillamin*, weil sie bei der sauren Hydrolyse des *Penicillins* (☞ Kap. 16.2.6) entsteht. Wie viele *Chiralitätszentren* enthält das Molekül? Ist die D- oder L-Form abgebildet?



12. D-*Penicillamin* wird zur Behandlung von Kupferspeicherkrankheiten und bei Schwermetallvergiftungen eingesetzt. Mit $Cu^{2\oplus}$ bildet sich ein stabiler Chelatkomplex, wie sieht er aus (Ligandenatome: N und S). Die Nebenwirkungen sind beim *L-Penicillamin* um ein Vielfaches höher. Welchen Grund könnte dies haben?
13. *Pyrrolysin* (Pyl, O) ist jüngst als 22. proteinogene Aminosäure bei Archaebakterien entdeckt worden. Markieren Sie in der Formel das enthaltene Lysin. Welcher Typ Derivat liegt hier vor? Wie viele Chiralitätszentren enthält das Molekül?

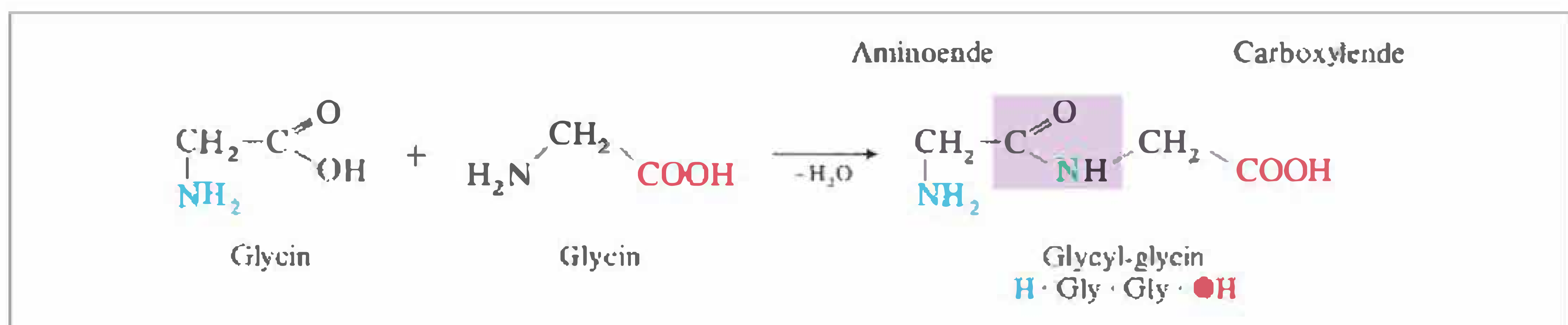
19

19.2 Peptide

19.2.1 Peptidbindung und Primärstruktur (Sequenz)

Biochemisch bedeutsam ist, dass sich Aminosäuren zu langen Ketten verknüpfen lassen. Betrachten wir zunächst wieder das *Glycin*. Reagiert die Carboxylgruppe des ersten Moleküls mit der Aminogruppe eines zweiten, so wird formal Wasser abgespalten und es entsteht ein *Säureamid*. Die Säureamidbindung, die die CO-Gruppe der linken Molekülhälfte mit der NH-Gruppe der rechten Molekülhälfte verknüpft, heißt in diesem Fall Peptidbindung. Der charakteristische Molekülteil ist violett markiert.

Peptidbindung



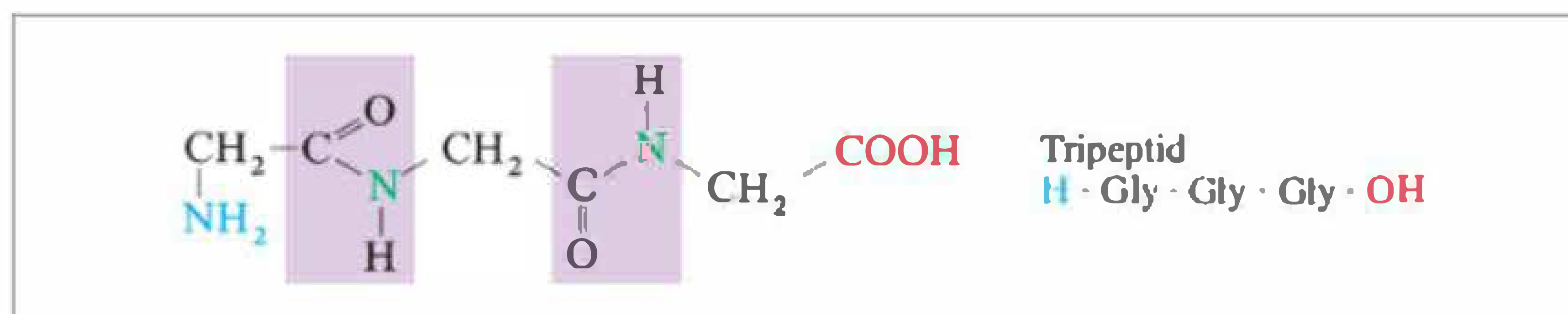
Aus zwei Aminosäuren entsteht ein Dipeptid, in unserem Beispiel *Glycyl-glycin*. Bei den Peptiden verzichtet man aus Übersichtsgründen häufig auf die Strukturformel und verwendet stattdessen die üblichen Abkürzungen der Aminosäuren (Tab.19/1). Jede Peptidkette

N-Terminus
C-Terminus

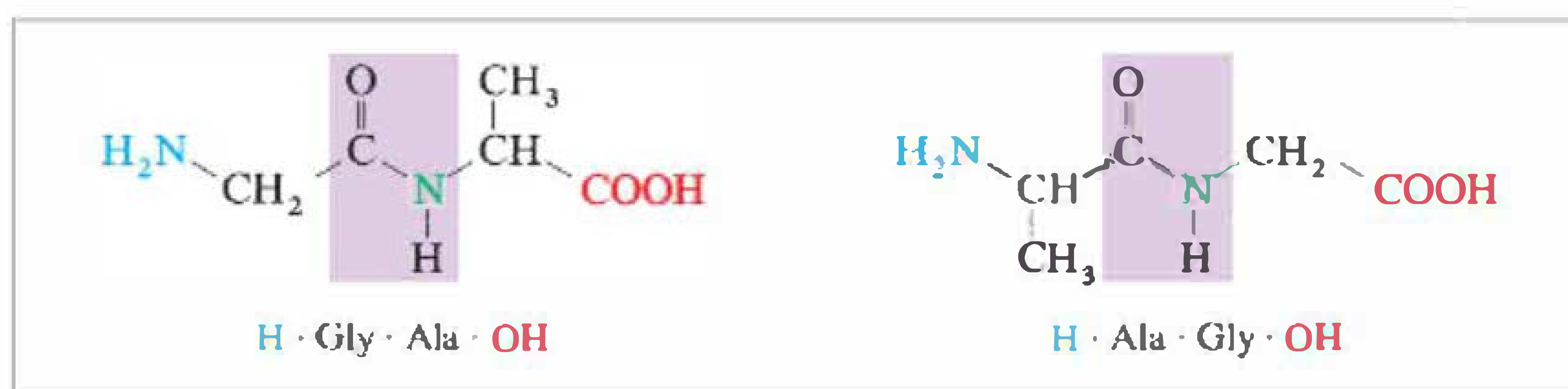
hat ein Aminoende (N-Terminus) und ein Carboxylende (C-Terminus), die in der abgekürzten Schreibweise durch H bzw. OH gekennzeichnet sind. Die Konvention ist, dass in der Kette links das Aminoende steht und rechts das Carboxylende.

Oligopeptid
Polypeptid
Protein

Das Tripeptid aus Glycin-Bausteinen enthält *zwei* Peptidbindungen. Kleine Peptide (bis zu 20 Aminosäuren) bezeichnet man als Oligopeptide, größere als Polypeptide. Ist die Molekülmasse größer als 10 kDa (☞ Kap. 3.4.2), spricht man von Proteinen. Polypeptide und Proteine gehören zu den *Biopolymeren*. Die „zwei Gesichter" der Aminosäuren findet man bei den Peptiden und Proteinen in gleicher Weise, d. h., jede Verbindung hat ihren eigenen, charakteristischen *isoelektrischen Punkt*. Nur der Abstand zwischen Aminogruppe und Carboxylgruppe hat sich verändert. Die Peptidbindung selbst ist neutral, der Stickstoff hat seine basischen Eigenschaften verloren, er wird deshalb grün markiert (☞ Kap. 16.2.6).



Sequenz. Aus zwei verschiedenen Aminosäuren (z. B. Glycin und Alanin im Gemisch) können formal neben den Dipeptiden Gly · Gly und Ala · Ala *zwei* weitere, gemischte Dipeptide entstehen, bei denen einmal Alanin und einmal Glycin das Carboxylende bildet.



Gehen wir von drei verschiedenen Aminosäuren aus (z. B. Glycin, Alanin und Phenylalanin), so sind *sechs* Tripeptide ($3! = 1 \cdot 2 \cdot 3$) möglich, sofern jede Aminosäure einmal im Molekül vertreten ist.

Isomere Tripeptide:

H · Gly · Ala · Phe · OH	H · Phe · Ala · Gly · OH
H · Gly · Phe · Ala · OH	H · Ala · Phe · Gly · OH
H · Phe · Gly · Ala · OH	H · Ala · Gly · Phe · OH

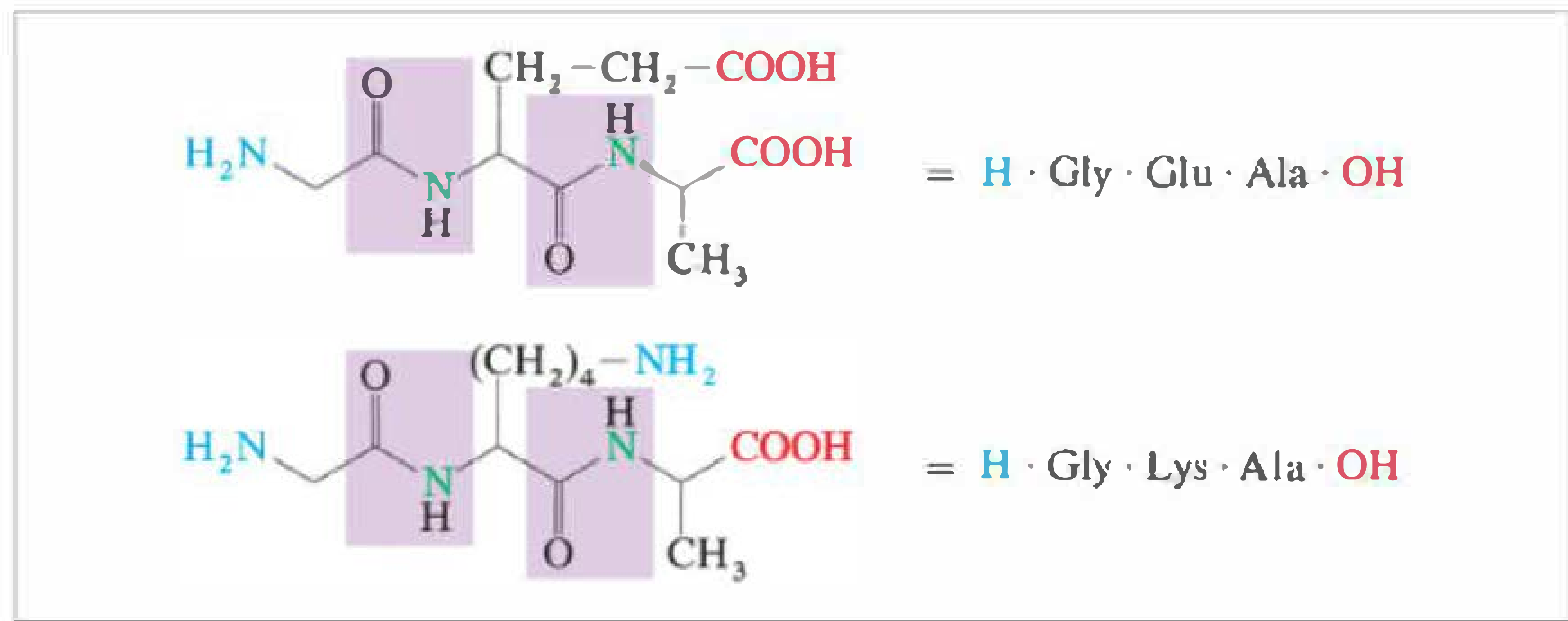
Diese *Tripeptide* besitzen dieselbe Summenformel, unterscheiden sich jedoch, trotz der gleichen Bausteine, in ihrem Bindungsmuster. Es handelt sich um *Konstitutionsisomere* (☞ Kap. 18.3.1). Wenn man vom Aminoende zum Carboxylende der Tripeptide fortschreitet, erkennt man die unterschiedliche Reihenfolge der Aminosäuren. Man sagt, dass sich die Tripeptide in ihrer Sequenz unterscheiden.

Sequenz

Primärstruktur

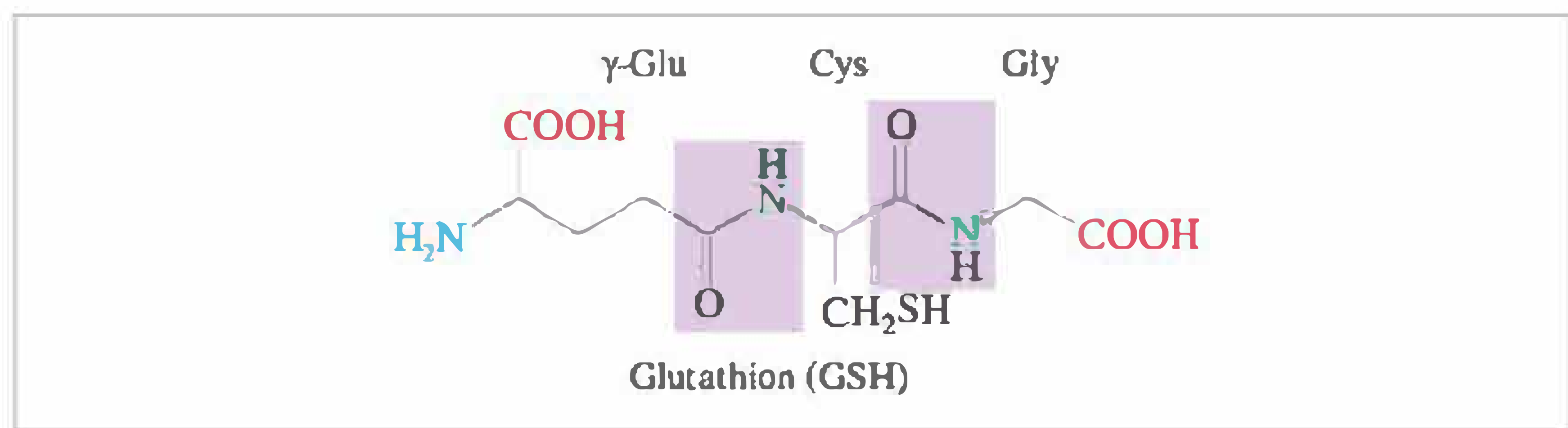
! Die Aminosäuresequenz einer Polypeptidkette wird als **Primärstruktur** bezeichnet.

Enthält ein Peptid Glutaminsäure oder Lysin als Bausteine, so sind in den Proteinen in der Regel nur die α-ständig benachbarten funktionellen Gruppen an den Peptidbindungen zu anderen Aminosäuren beteiligt. Die freien Carboxyl- bzw. Aminogruppen der Seitenketten beeinflussen die *Säure/Base*-Eigenschaften des Peptids und damit die Lage des isoelektrischen Punktes. Entsprechend gibt es saure, neutrale oder basische Peptide bzw. Proteine.



Glutathion

Glutathion. Eine strukturelle Ausnahme findet man beim Peptid *Glutathion* (GSH). Es besteht aus den Aminosäuren Glutaminsäure, Cystein und Glycin. Die Glutaminsäure hängt jedoch nicht mit der α-Carboxyl-Gruppe an der Aminogruppe des Cysteins, sondern mit der γ-Carboxyl-Gruppe (H · γGlu · Cys · Gly · OH). Glutathion kommt in fast allen Zellen vor und steht im Gleichgewicht mit seiner am Schwefel oxidierten Form (2 GSH ⟶ GS-SG + 2 H). Es sorgt für die Aufrechterhaltung eines definierten Redoxpotenzials in den Zellen und kann reaktive Sauerstoffspezies (ROS, ☛ Kap. 11.4.3) abfangen.

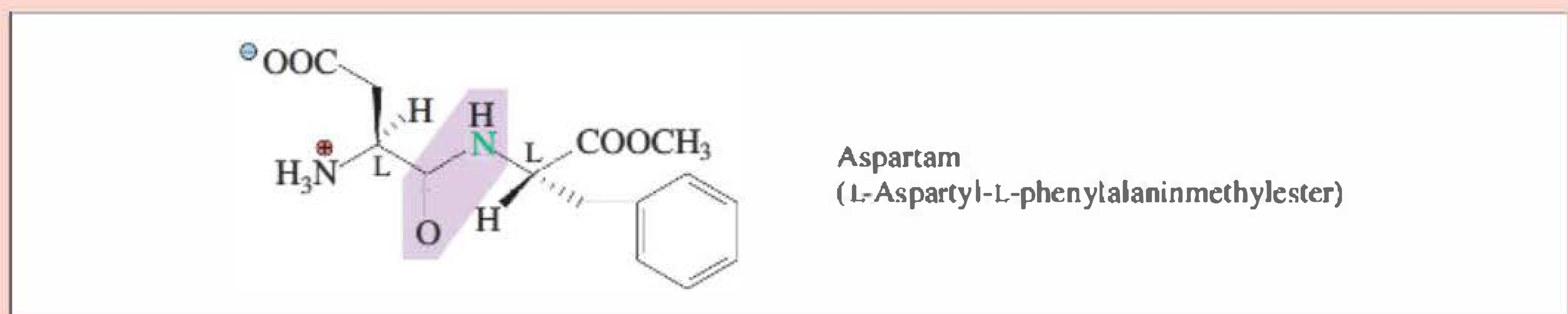


Glutathion (GSH)



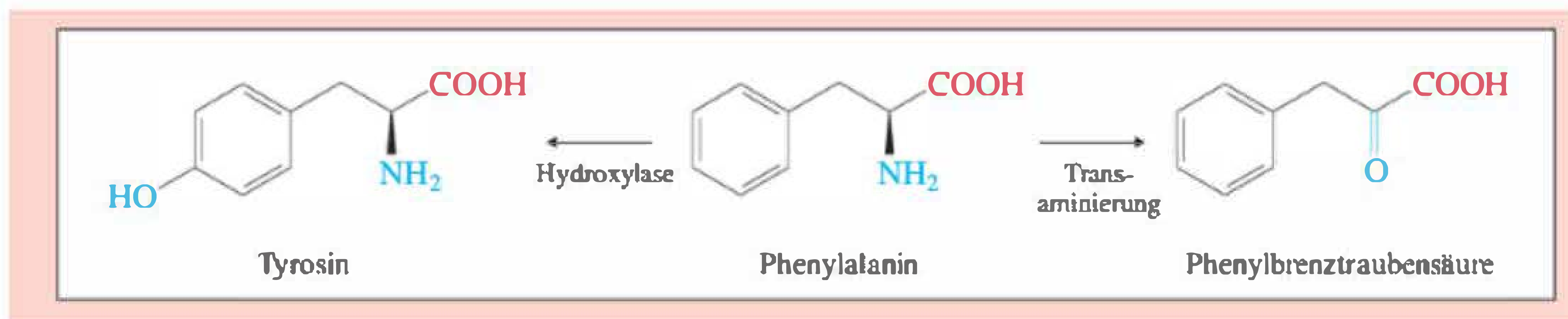
Nicht nur Zucker schmeckt süß

Zum Süßen von Speisen und Getränken verwendet man normalerweise Zucker (Saccharose, Rohrzucker). Vor einigen Jahren hat man entdeckt, dass auch der Methylester des Dipeptids aus Asparaginsäure und Phenylalanin (H–Asp–Phe–OCH_3) süß schmeckt, wobei die Süßkraft 200-mal größer ist als die von Saccharose. Das sog. Aspartam ist mit seiner Raumstruktur wie Zucker an die Rezeptoren der Geschmacksnerven der Zunge optimal angepasst. Nimmt man z. B. den Ethylester, geht die Süßkraft ganz verloren, verändert man die Konfiguration der Chiralitätszentren, schmeckt die Verbindung plötzlich bitter.



Aspartam
(L-Aspartyl-L-phenylalaninmethylester)

Ob dieser Süßstoff bei längerer Anwendung unbedenklich ist, wird kontrovers beurteilt. Bei Patienten, die durch einen erblichen Enzymdefekt Phenylalanin nicht in Tyrosin umwandeln können und stattdessen Phenylbrenztraubensäure anreichern (Phenylketonurie, PKU), ist die Verwendung von Aspartam auf gar keinen Fall angezeigt, da hier eine strenge phenylalaninarme Diät vorgeschrieben ist.

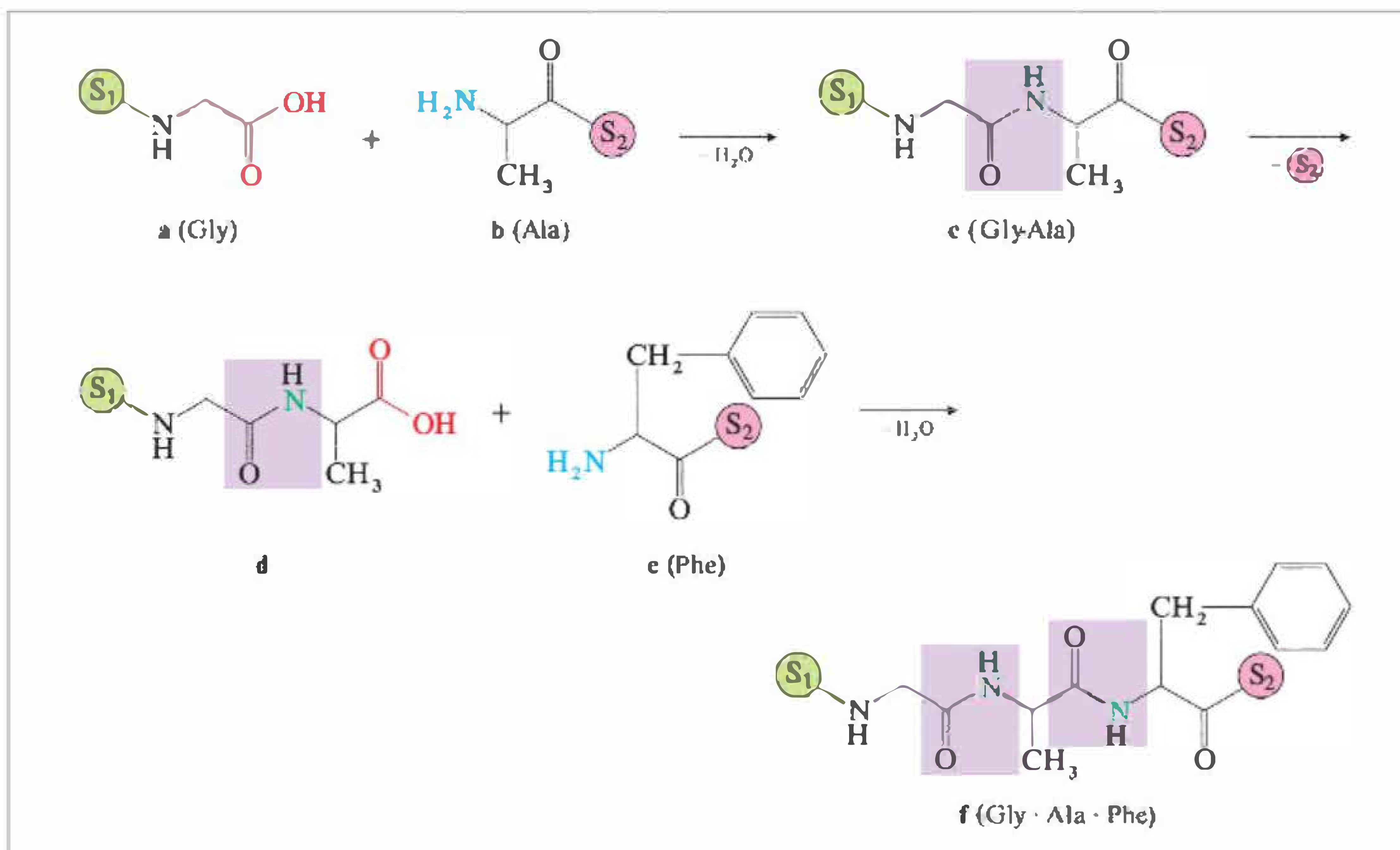


19.2.2 Aufbau von Peptidketten

In der Natur haben Peptide *spezifische Funktionen*, die sie nur erfüllen können, wenn die Kette eine *bestimmte Sequenz* besitzt. Aus den Buchstaben (21 Aminosäuren) werden kurze Worte (Oligopeptide), lange Sätze (Polypeptide) bzw. ganze Aufsätze (Proteine). Nur wenn die Buchstaben an der richtigen Stelle stehen, ergibt das Ganze einen Sinn. Der Aufbau von Peptiden in der Zelle *(in vivo)* wie im Reagenzglas *(in vitro)* darf also nicht dem Zufall überlassen bleiben. Es ist erforderlich, jede einzelne Aminosäure für eine gezielte Umsetzung vorzubereiten und die Verknüpfung nach einem festen Bauplan vorzunehmen.

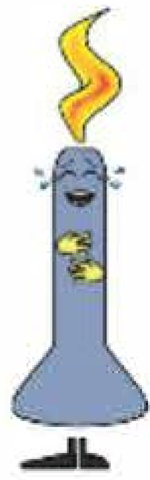
Peptidsynthese

Chemische Synthese. Im einfachsten Fall, bei der chemischen Synthese eines *Dipeptids*, derivatisiert (schützt) man die erste Aminosäure an der Aminogruppe (a), die zweite an der Carboxylgruppe (b), damit sich diese Gruppen nicht an der Reaktion beteiligen. Zwischen den freien Gruppen wird die Peptidbindung geknüpft (a + b ⟶ c).



Spaltet man vom Dipeptid nur die Schutzgruppe S_2 ab (c ⟶ d), so kann d an der Carboxylgruppe verlängert werden, indem die im Bauplan nächstfolgende Aminosäure mit freier Aminogruppe und geschützter Carboxylgruppe (e) zur Reaktion gebracht wird (d + e ⟶ f). Der Schritt der Kettenverlängerung kann beliebig oft wiederholt werden. Die Schutzgruppen S_1 und S_2 sind in der Regel Acyl- (S_1) und Estergruppen (S_2), auf deren Chemie wir hier nicht näher eingehen (☞ Kap. 19.1.9).

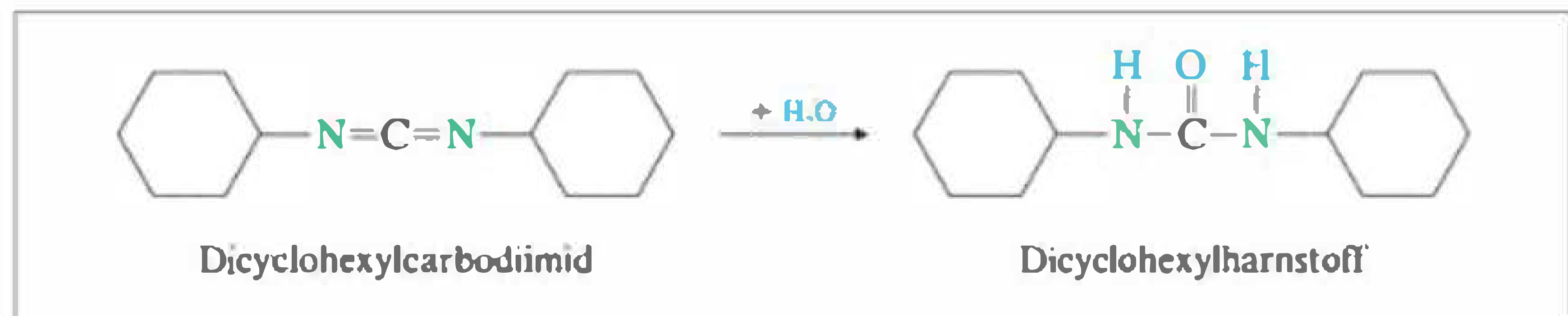
Schutzgruppen



> **!** Um Peptide mit *definierter Sequenz* aufzubauen, arbeitet man bei der *chemischen Peptidsynthese* mit Schutzgruppen.

Dicyclohexyl-carbodiimid

Hervorzuheben ist, dass die Peptidbindung niemals direkt durch Wasserabspaltung zwischen einer Carboxylgruppe und einer Aminogruppe entsteht. Diese Gruppen reagieren in einer Säure-Base-Reaktion miteinander, Anion und Kation stehen sich gegenüber und haben keine Möglichkeit, die Peptidbindung auszubilden. Um diese Limitierung zu umgehen, verwendet man geeignete *Kondensationsmittel*, die zwischenzeitlich die Carboxylgruppe für den nucleophilen Angriff einer Aminogruppe aktivieren und im Endeffekt Wasser binden. Dicyclohexylcarbodiimid ist ein derartiges Reagenz, es ermöglicht die Ausbildung einer Peptidbindung und wird dabei zum energieärmeren *Dicyclohexylharnstoff*.



Durch *chemische Synthese*, die sich heute an festen Trägern durchführen und automatisieren lässt *(Merrifield-Festphasen-Peptidsynthese)*, können nur kleinere und mittlere Peptide sequenzrein aufgebaut werden. Immerhin ist man bis zum *Insulin* (zwei Ketten mit 21 bzw. 30 Aminosäuren) und zur *Ribonuclease* (124 Aminosäuren) vorgestoßen.

Biologische Synthese. Die *Biosynthese* der Oligo- und Polypeptide folgt ganz konsequent dem geschilderten schrittweisen Aufbau. Die wachsende Peptidkette wird immer am *Carboxylende* mit der nächsten Aminosäure verbunden, indem die neue Aminosäure mit der freien Aminogruppe die aktivierte C=O-Gruppe am Ende der Kette nucleophil angreift. Mechanistisch gesehen erfolgt eine nucleophile Acylsubstitution (☞ Kap. 16.2.4). In der Zelle findet diese Reaktion an den *Ribosomen* unter Kontrolle der mRNA (Messenger-Ribonucleinsäure) statt. Die Aktivierung der Carboxylgruppe erfolgt durch eine Esterbindung an der sog. tRNA (Transfer-Ribonucleinsäure). Jede Aminosäure hat ihre eigene tRNA. Die „Buchstaben" werden entsprechend dem Code der mRNA aufgerufen. Die Ribosomen dienen als Werkbank, sie sind der Ort der Proteinbiosynthese. Die beteiligten Trägermoleküle und Enzyme bringen die entscheidenden Gruppen räumlich so nahe, dass der Angriff der Aminogruppe auf das Ester-CO möglich wird (Abb. 19/3). Mehr dazu erfahren Sie in der Biochemie.

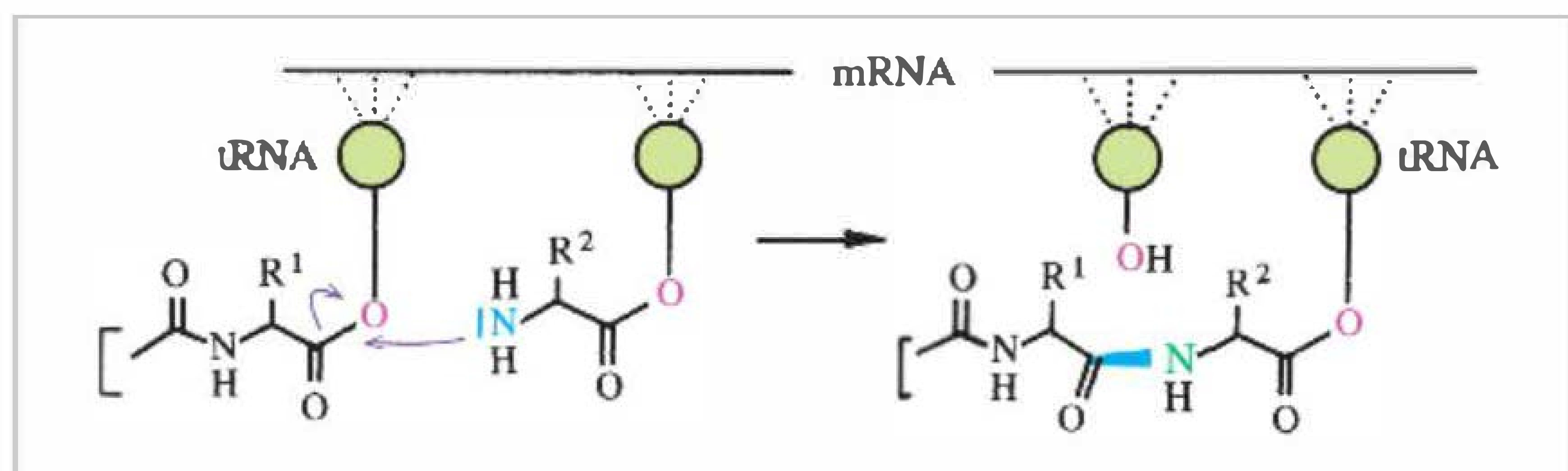


Abb. 19/3 Prinzip der Biosynthese einer Peptidbindung.

19.2.3 Abbau von Peptidketten

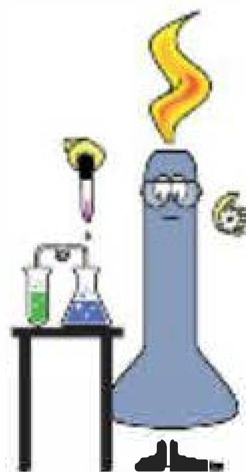
Der Abbau von Polypeptiden zu den einzelnen Aminosäuren geschieht durch *Hydrolyse* und gelingt unter Mitwirkung von Enzymen *(Proteasen, Peptidasen)* oder chemisch in Gegenwart starker Säuren (☞ Kap. 16.2.6). Pro Peptidbindung wird ein Molekül Wasser verbraucht. Der Abbau spielt im Stoffwechsel eine große Rolle, weil körperfremdes Protein

aus der Nahrung bis zu den Aminosäuren (Buchstaben) abgebaut wird, um daraus dann die körpereigenen Proteine aufzubauen. In der Chemie geht es darum, durch den gezielten Abbau die *Primärstruktur* (Sequenz) eines Peptids aufzuklären.

Totalhydrolyse

Die chemische Totalhydrolyse eines Peptids führt man in *6 M Salzsäure* aus und erhitzt 24 Stunden auf 105 °C im geschlossenen Rohr. Im Hydrolysat lässt sich bestimmen, welche Aminosäuren in welcher Menge enthalten sind, was mit Hilfe eines *Aminosäure-Analysators* weitgehend automatisch gelingt. Die Aminosäuren können z. B. durch *Ionenaustauschchromatographie* getrennt, im Eluat mit *Ninhydrin* angefärbt und durch Vergleich der Intensität der Färbung quantitativ erfasst werden. Solche Analysen erfordern nicht mehr als 25 nmol ($25 \cdot 10^{-9}$ mol) des Peptids.

Sequenzanalyse

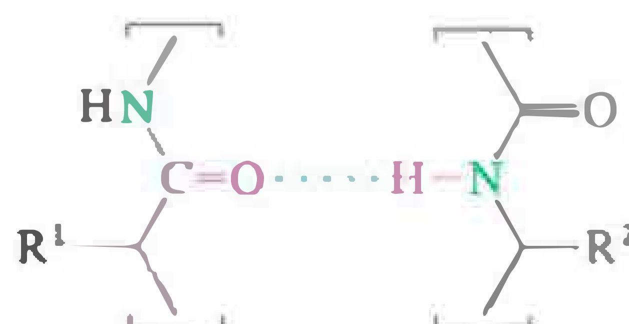


Für die Sequenzanalyse wird in Umkehr der Synthese ein stufenweiser Abbau von einem Ende der Kette (meistens dem Aminoende) her durchgeführt. Dafür sind spezielle Reagenzien und Verfahren entwickelt worden, z.B. der *Edmann-Abbau* oder die Massenspektrometrie nach den Methoden *MALDI* oder *ESI* mit *MS-MS*-Fragmentierungen (☞ Kap. 22.5). Bei längeren Ketten müssen sog. Partialhydrolysen vorgeschaltet werden oder man greift auf peptidspaltende Enzyme (z.B. *Endo*- oder *Exopeptidasen*) zurück, die eine Peptidkette nur vor oder nach bestimmten Aminosäuren hydrolysieren (Beispiele: *Trypsin* oder *Chymotrypsin*). Später sind die Daten der Bruchstücke wie bei einem Puzzle zur Gesamtkette zusammenzufügen. Für die *Sequenzanalyse* stehen heute Automaten zur Verfügung, auch gibt es ergänzend noch genetische Methoden.

19.2.4 Sekundärstruktur von Peptiden

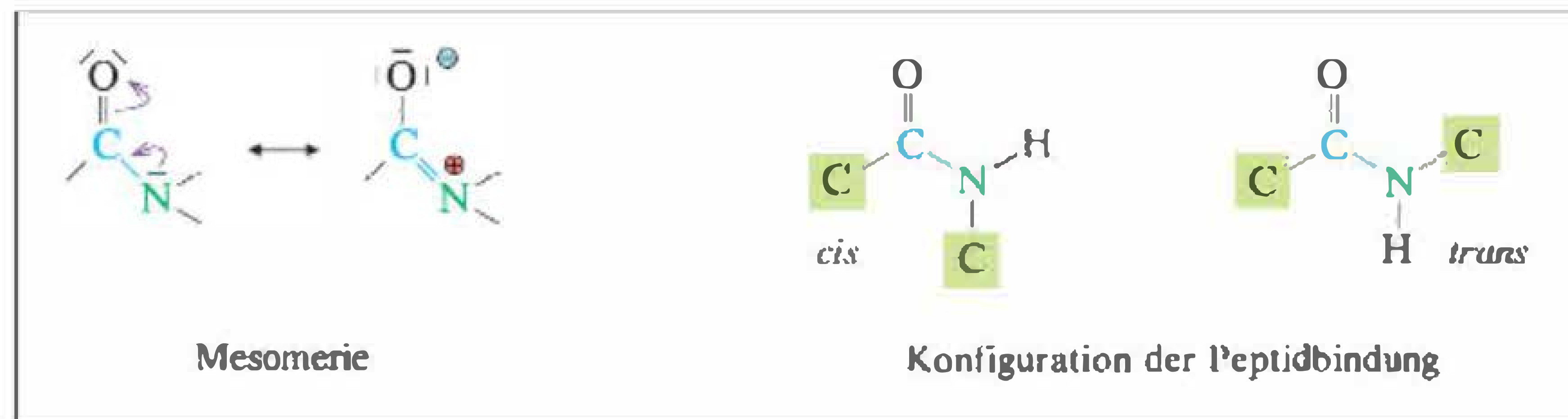
Große Moleküle mit vielen Einfachbindungen sind in ihrer Raumstruktur flexibel, da sie verschiedene Konformationen einnehmen können. Auf den ersten Blick könnte dies auch für Peptide gelten. Ihre genaue Untersuchung mit Hilfe der *Röntgenstrukturanalyse* hat jedoch ergeben, dass Peptidketten sich lokal ordnen und stabile Raumstrukturen ausbilden, die man als Sekundärstruktur bezeichnet. Die Stabilisierung der Sekundärstruktur erfolgt durch *Wasserstoffbrückenbindungen*, die zwischen dem Carbonyl-O-Atom einer und der NH-Gruppe einer anderen Amidgruppe ausgebildet werden. Die NH-Gruppe ist der *Donator*, die CO-Gruppe der *Akzeptor*.

Sekundärstruktur



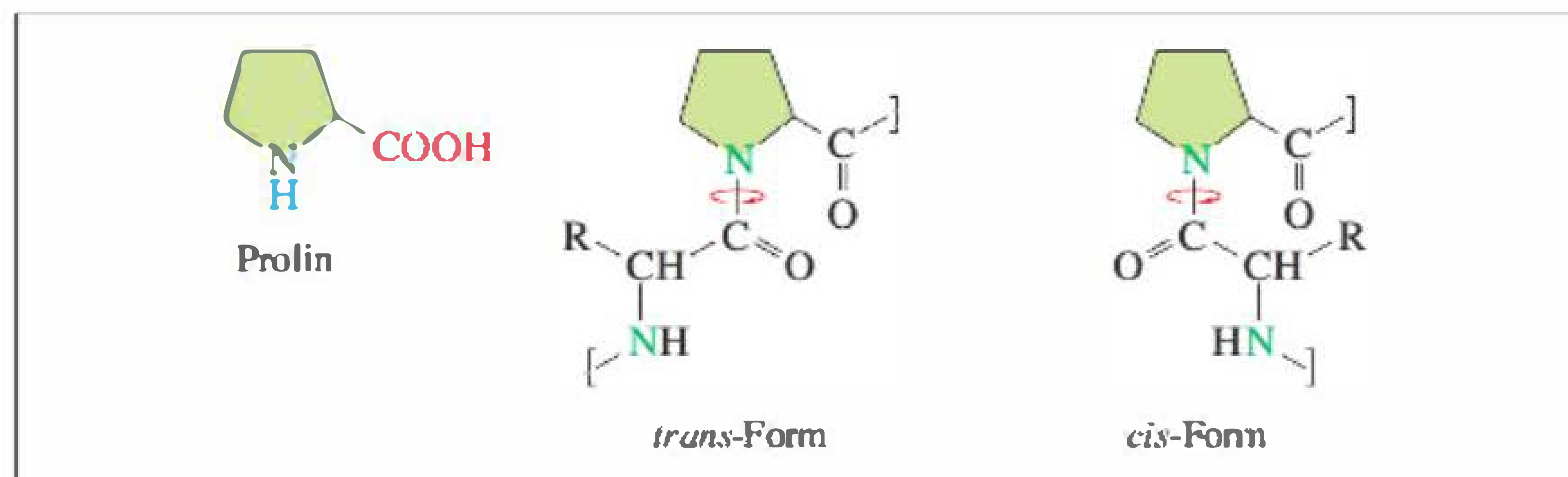
! Die lokale räumliche Anordnung einer Peptidkette bezeichnet man als **Sekundärstruktur**, die durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird.

Um die Sekundärstruktur besser verstehen zu können, werfen wir zunächst einen Blick auf die Eigenschaften und die räumliche Anordnung der Atome einer **Peptidgruppe**. Säureamide sind unter Einbeziehung des freien Elektronenpaars vom Stickstoffatom mesomeriestabilisiert (☞ Kap. 16.2.6). Die mesomeren Grenzformeln zeigen, dass die C–N-Bindung partiellen Doppelbindungscharakter besitzt.



Die Mesomerie hat drei Konsequenzen:
1. Das Amid-N-Atom zeigt nur geringe Tendenz, ein Proton anzulagern, im Vergleich zu Aminen ist seine Basizität gering. Amide sind in wässriger Lösung *neutral*.
2. Durch den partiellen Doppelbindungscharakter der C–N-Bindung ist die Rotation um diese Bindung eingeschränkt (ähnlich einer C=C-Doppelbindung, ☞ Kap. 11.5.2). Für das Peptid lässt sich eine *cis*- oder *trans*-Konformation formulieren. Die *trans-Form* ist energetisch begünstigt und überwiegt bei den meisten Peptiden (Abb. 19/4).
3. Alle Atome, die an das Amid-C-Atom und an das Amid-N-Atom gebunden sind, liegen in einer Ebene. Dies bedeutet, dass in einer Peptidkette jeweils immer vier benachbarte Atome der Kette (α-C, CO, N, α-C) *koplanar* sind. Die Ebenen verschiedener Peptidgruppen bilden an ihrer Nahtstelle, am tetraedrischen α-Atom, einen Winkel zueinander aus.

Eine besondere Rolle bei der Faltung einer Peptidkette spielt das Prolin. Steht diese proteinogene Aminosäure in einer Peptidkette, so kann sich vom N-Atom aus keine Wasserstoffbrücke zu Nachbarmolekülen ausbilden. Dadurch erhält eine Peptidkette an solchen Stellen die Freiheit, sich passend hinzudrehen. Unterstützt wird dies durch das Enzym *Peptidyl-Prolyl-Isomerase*, es verwandelt die *trans*-Form in die *cis*-Form und umgekehrt.





Prolin im Gluten

Das Klebereiweiß in Getreidekörnern wird als Gluten bezeichnet, mit 70%igem Ethanol lassen sich daraus die sog. Prolamine herauslösen. Vom Weizen ausgehend bezeichnet man die Eiweißkomponenten der Prolamin-Fraktion als Gliadine. Sie enthalten 200 – 300 Aminosäuren, darunter bis zu 21% Prolin und bis zu 46% Glutamin. Wegen des hohen Prolinanteils weicht die Raumstruktur dieser Proteine vom Üblichen ab. Dies mag eine der Ursachen sein, warum bei einigen Menschen eine Unverträglichkeit gegen Gliadine und damit allgemein gegen Gluten zu Tage tritt. Die Gliadine wirken als Allergene und lösen eine Autoimmunerkrankung aus, die man als Zöliakie (glutensensitive Enteropathie) bezeichnet. Um Beschwerden zu vermeiden, ist auf eine glutenfreie Ernährung zu achten.

β-Faltblattstruktur

β-Faltblattstruktur. Aufgrund der vorgenannten Daten kann sich eine Peptidkette in einer *Zickzack*-Konformation als sog. β-Strang orientieren. Benachbarte Ketten werden über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Die Natur realisiert diese Art Molekülverband mit *intermolekularen* H-Brücken beim *β-Keratin* und *Seiden-Fibroin*. Die maximal gestreckten Peptidketten sind aus sterischen Gründen jedoch nicht koplanar, sondern bilden eine β-Faltblattstruktur aus, d.h., die Ebenen der Peptidgruppen sind gegeneinander gewinkelt (Abb. 19/4). Die Reste R am α-C-Atom stehen senkrecht zur Laufrichtung der Ketten. Proteinfasern, denen eine β-Faltblattstruktur zugrunde liegt, wie z. B. der Spinnen-

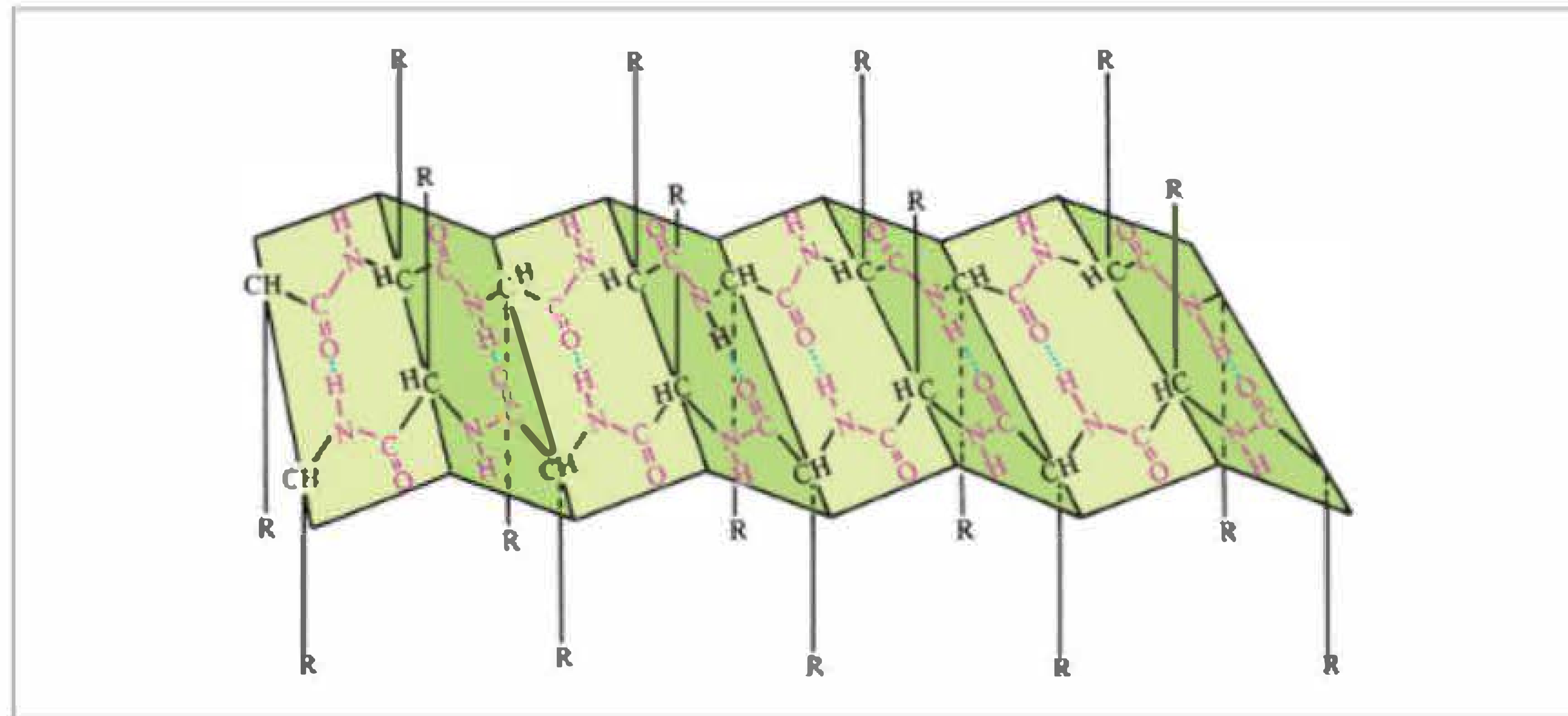


Abb.19/4 Schematisierte Darstellung einer antiparallelen β-Faltblattstruktur zweier Polypeptidketten

seide, sind besonders reißfest und damit ein interessanter Werkstoff (☞ Kap. 22.4), wenn es gelingt, der Natur den Bildeprozess der Faserbildung abzulauschen.

α-Helix

α-Helix. Ebenfalls große Bedeutung besitzt die Sekundärstruktur, die als α-Helix bezeichnet wird. Die Peptidkette windet sich zu einer rechtsgängigen Spirale auf, die durch *intramolekulare* Wasserstoffbrücken stabilisiert wird. Dabei stehen sich die CO-Gruppe in einer Windung und die NH-Gruppe der *vierten* darauf folgenden Aminosäure in der nächsten Windung gegenüber. Das Gerüst der α-Helix bilden die C- und die N-Atome der fortlaufenden Kette (Abb. 19/5).

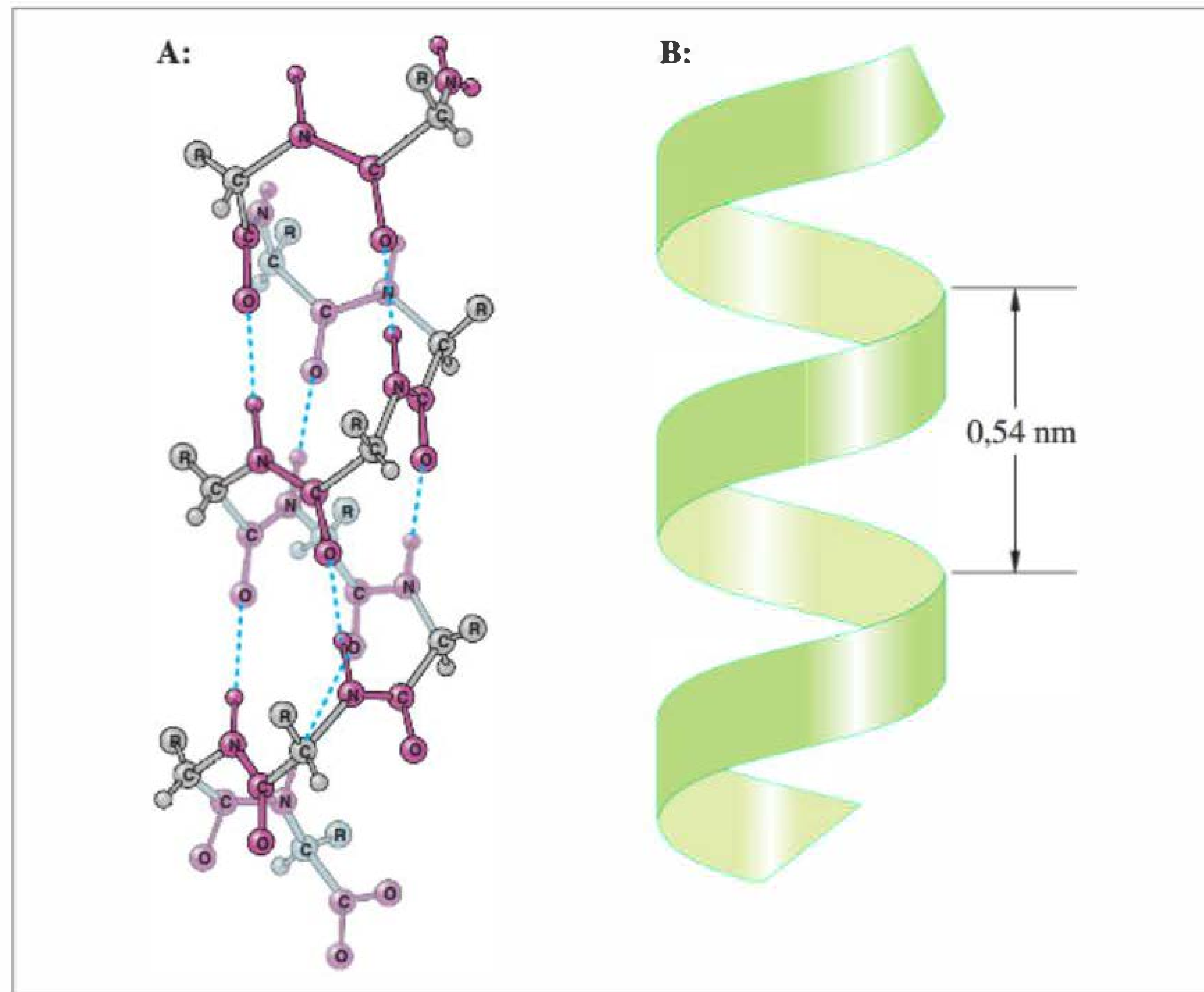


Abb. 19/5 Ausschnitt einer Peptid-α-Helix.
A: Darstellung mit Kennzeichnung der stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen (---).
B: Schema einer rechtsgängigen α-Helix (Ganghöhe: 0,54 nm)

19

Die räumlichen Abmessungen der α-Helix werden durch die gegeneinander gewinkelten Ebenen der Peptidgruppen bestimmt und sind unabhängig von der Sequenz weitgehend konstant (3,6 Aminosäuren pro Windung). Die oft sperrigen Reste R am α-C-Atom der Peptidkette zeigen nach außen und stehen wie Stacheln senkrecht zur Helixachse (Abb. 19/5).

Wichtig zu wissen ist, dass in einer längeren Peptidkette aus z.B. 100 Aminosäuren bestimmte Bereiche als α-Helix und andere Bereiche als Faltblatt nebeneinander vorliegen können und zur gesamten Raumstruktur eines Enzyms beitragen. Als Beispiel ist die Carboxypeptidase gezeigt (Abb. 19/6), die als exo-Peptidase Peptidbindungen vom Carboxylende her spaltet.

19.2.5 Zur Raumstruktur von Peptiden und Proteinen

Raumgestalt der Proteine

Tertiärstruktur

Tertiärstruktur. Enzyme, auch Biokatalysatoren genannt, sind hochmolekulare Proteine, die sich aus einer oder aus mehreren Polypeptidketten aufbauen. Die *Art* der Aminosäuren und ihre *Sequenz* bestimmen die räumliche Struktur eines Enzyms. Ein Buchstabenfehler beim Aufbau der Peptidkette kann somit schwerwiegende Folgen haben, weil die Aktivität eines Enzyms von einer bestimmten räumlichen Anordnung der funktionellen Gruppen abhängt. Die Raumgestalt, die eine lange Peptidkette z. B. mit 250 Aminosäuren einnimmt, bezeichnet man als **Tertiärstruktur**. Sie wird dadurch stabil, dass Teile der Peptidkette als α-Helix oder β-Faltblattstruktur vorliegen und die hydrophilen und hydrophoben Seitenketten am Peptidgerüst untereinander und mit der Umgebung Kontakt haben (Abb. 19/6).


Die dreidimensionale Struktur einer Peptidkette bezeichnet man als **Tertiärstruktur**.

Quartärstruktur

Quartärstruktur. Besteht ein Enzym aus mehreren Peptid-Untereinheiten, die gleich oder verschieden sein können, kommt man zur Quartärstruktur. Die Untereinheiten ordnen sich durch nicht-kovalente Kräfte in definierter Weise und entfalten erst als Gesamtstruktur enzymatische Aktivität. Ein Beispiel ist das Hämoglobin, das sich aus vier Untereinheiten aufbaut.


Das molekulare Gerüst eines Enzyms, das aus mehreren Peptid-Untereinheiten besteht, bezeichnet man als **Quartärstruktur**.



Abb. 19/6 Raumstruktur der Carboxypeptidase, wie sie sich aus der Röntgenstrukturanalyse des kristallisierten Enzyms ergibt. Rot: α-Helix-Bereiche; Blau: Faltblatt-Bereiche [G170]

Stabilisierung von Protein-Raumstrukturen

Wir gehen an dieser Stelle der Frage nach, welche Bindekräfte außer den schon genannten *Wasserstoffbrückenbindungen* bei der Ausbildung der Raumstruktur von Enzymen oder allgemein von Proteinen eine Rolle spielen (Abb. 19/7), und bereiten damit Strukturfragen der Biochemie vor.

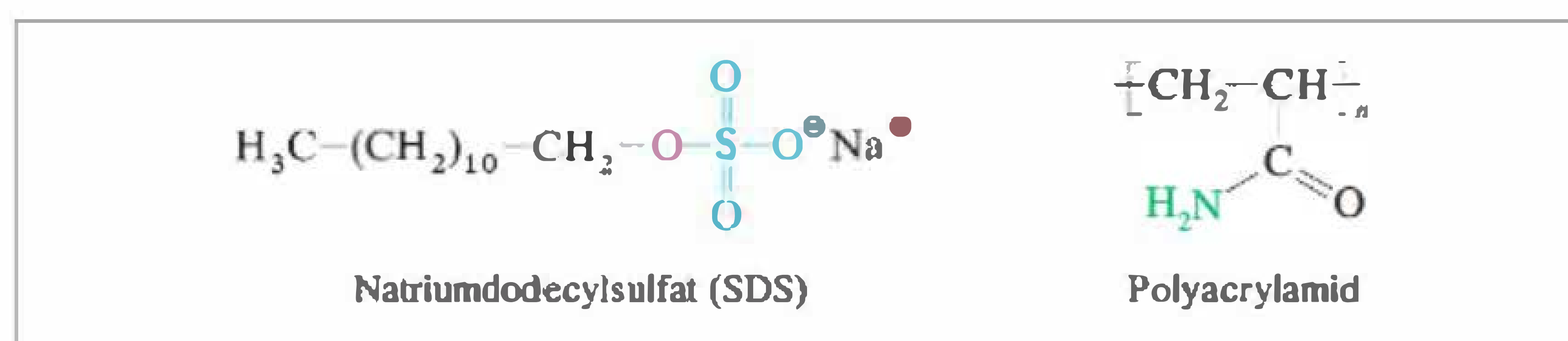
Hydratisierung und Denaturierung. Enzyme lösen sich in Wasser. Solche Lösungen haben wegen der Größe der gelösten Moleküle (Molekülmasse bis 10^6 Da) andere Eigenschaften als z.B. eine Kochsalzlösung. Wasser *hydratisiert* eine Peptid-α-Helix dort, wo *hydrophile* Gruppen in den Seitenketten vorkommen. Dies gilt auch für die CO- und NH-Gruppen der Peptidkette, die nicht durch Wasserstoffbrückenbindungen untereinander belegt sind.

Denaturierung

Wie wichtig die *Hydrathülle* zur Aufrechterhaltung einer *Enzymstruktur* ist, erkennt man daran, dass Wasserentzug rasch zum Verlust der biologischen Aktivität führt. Beim Erhitzen, durch Gefriertrocknung oder durch Zugabe von organischen Lösungsmitteln, die Wasser aufnehmen (z. B. Ethanol oder Aceton), flockt ein Protein aus (Denaturierung). Ein ähnlicher Effekt kann oft durch Zugabe größerer Mengen eines Salzes (z.B. wasserfreies Ammoniumsulfat) erreicht werden. Hier konkurrieren die Ionen des Salzes mit dem Protein um die Wassermoleküle. Das *„ausgesalzte"* Protein geht jedoch beim Verdünnen mit Wasser häufig wieder in Lösung, d.h., der Vorgang ist *reversibel* und deshalb zur schonenden Abtrennung von Proteinen geeignet.

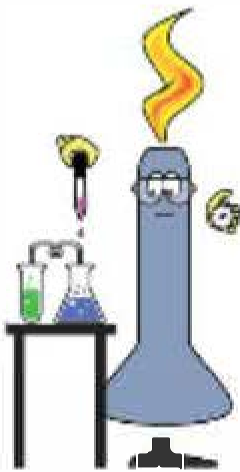
Die Enzyme sind ans Wasser optimal angepasst und entfalten ihre Aktivität im Wechselspiel mit diesem. Enzyme sind keine starren Gebilde, sondern zeigen eine fluktuierende Bewegung, die ohne die Hydrathülle nicht denkbar wäre. Gedanklich ist es ein Fehler, nur die Peptidstruktur zu betrachten, wie sie z.B. in einem Kristall erstarrt vorliegt. Andererseits sind wir weit davon entfernt, die Dynamik der Enzyme im Detail zu verstehen.

SDS-Gele. Das Anion-Detergens *Natriumdodecylsulfat* (engl. *sodium dodecyl sulfate*, SDS) lagert sich an Proteine an. Im Überschuss zugesetzt, bringen SDS-Moleküle viele negativ geladene Gruppen ein, die mit polaren Gruppen des Proteins in Kontakt treten. Außerdem hüllt SDS mit seinen Kohlenwasserstoffketten durch hydrophobe Wechselwirkungen entsprechende Molekülteile des Proteins ein. Durch beide Effekte werden nahezu alle *nicht kovalenten* Wechselwirkungen aufgehoben.



Elektrophorese

Dies ist der Grund, warum man an einem *SDS-Polyacrylamidgel* (kurz SDS-Gel) die *Molekülmasse* von Proteinen in der Elektrophorese (Abk. PAGE = Polyacrylamid-Gelelektrophorese) bestimmen kann. Das an ein Protein gebundene SDS verleiht dem Molekül eine durchgehend negativ geladene Hülle. Die Eigenladung des Proteins, die Hydrathülle und die Raumstruktur spielen keine Rolle mehr. Da verschieden große Proteine durch das SDS ein vergleichbares Massen-Ladungs-Verhältnis aufweisen, kommt es im elektrischen Feld zur Trennung nach Molekülmassen (Abb. 19/7). Im Anschluss wird SDS mit Wasser aus dem Gel ausgewaschen und es erfolgt eine Anfärbung der Proteine mit Coomassie, einem blauen Farbstoff. Man sieht (Abb. 19/7), dass kleine Proteine im SDS-Gel rascher zur Anode wandern als große. Für das untersuchte Protein, eine *Transketolase* aus verschiedenen Bakterien, findet man eine Molekülmasse von ca. 70 kDa und gute Übereinstimmung untereinander.



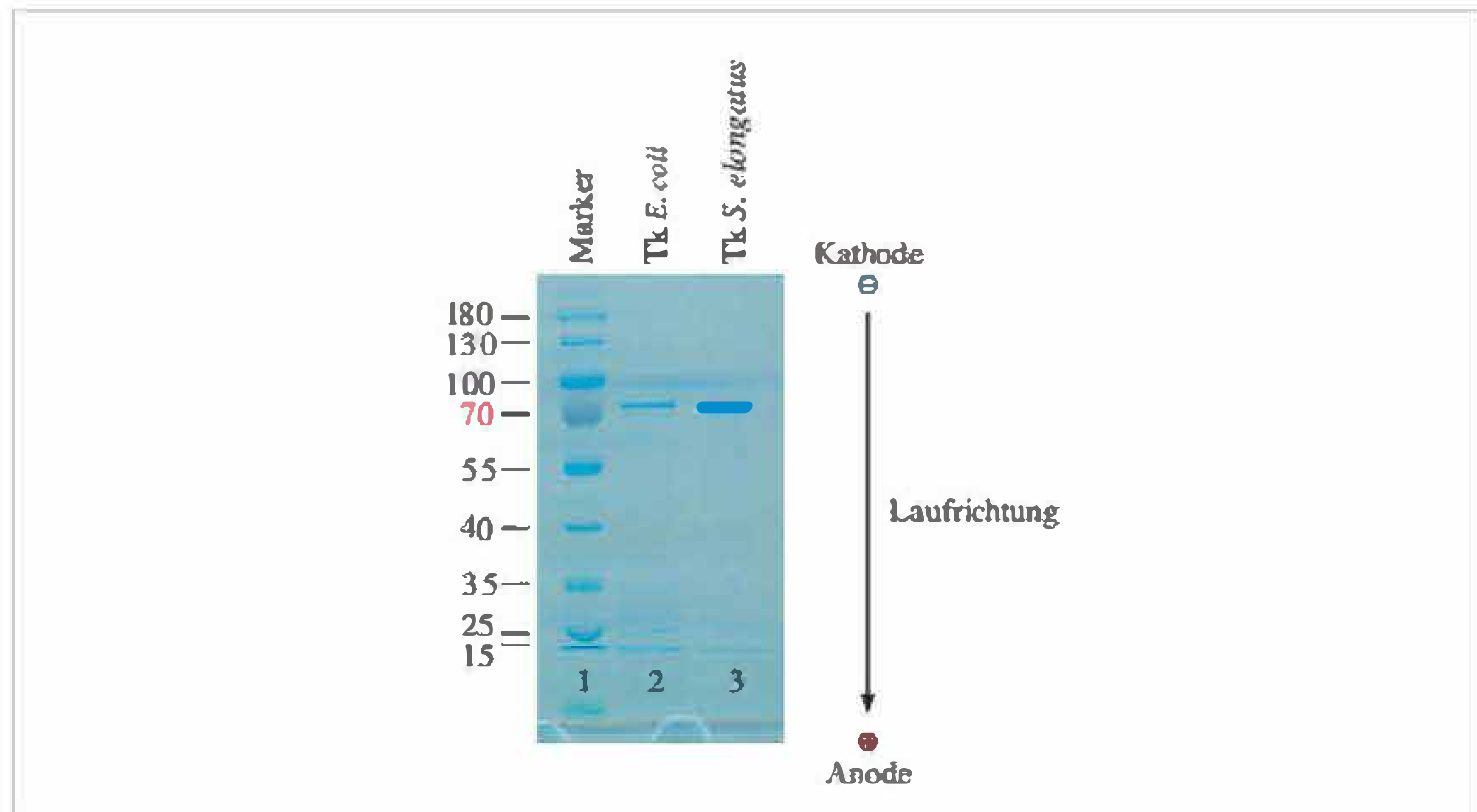


Abb.19/7 Gel einer SDS-PAGE nach Anfärbung mit Coomassie. Untersucht wurden Transketolase-Fraktionen aus *Escherichia coli* (**Spur 2**, 73 kDa) und einem Cyanobakterium (**Spur 3**, 72 kDa). **Spur 1** ist eine Referenztrennung von Proteinen mit bekannter Molekülmasse (Größenmarker). Aus dem Vergleich ergibt sich die Molekülmasse der untersuchten *Transketolase.*) [M491]

Elektrostatische Anziehung. Die *sauren* und *basischen* Gruppen der Aminosäure-Seitenketten in Proteinen (z.B. –COOH der Glutaminsäure, $-NH_2$ des Lysins) unterliegen bezüglich der Säure/Base-Eigenschaften in wässriger Lösung den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie einfache Aminosäuren. Dies bedeutet, dass diese Gruppen überwiegend als Anion ($-COO^{\ominus}$) und Kation ($-NH_3^{\oplus}$) vorliegen und das Protein – je nach pH-Wert – eine mehr negative oder mehr positive Ladung besitzt und natürlich nur einen *isoelektrischen Punkt* hat, der von Protein zu Protein verschieden ist. Die *Elektrophorese* findet somit auch bei der Charakterisierung und Trennung von Proteinen Verwendung, weil es saure, neutrale oder basische Proteine gibt.

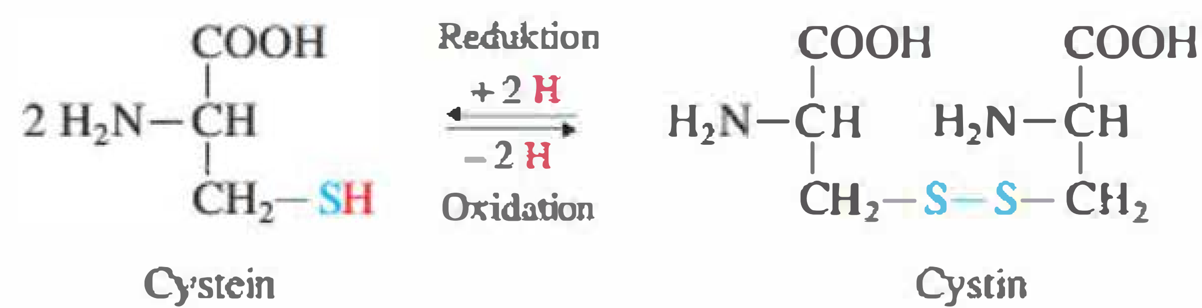
In einem größeren Molekül kommt es zwischen gegensinnig geladenen Gruppen zu einer *elektrostatischen Anziehung*, während Reste mit gleichem Vorzeichen der Ladung sich abstoßen. Diese Kräfte hängen vom pH-Wert des Milieus ab, d. h., pH-Änderungen beeinflussen die Proteinstruktur.

! Die katalytische Aktivität von Enzymen ist pH-abhängig. Es gibt für jedes Enzym ein pH-Optimum.

19

Hydrophobe Wechselwirkung. Die Seitenketten am α-C-Atom der Aminosäure-Bausteine einer Peptidkette tragen nicht nur hydrophile Gruppen, sondern auch reine Kohlenwasserstoffreste mit *hydrophoben* Eigenschaften (Tab. 19/1 und Tab. 19.2). Solche Reste meiden den Kontakt mit dem Wasser, treten lieber mit ihresgleichen in Wechselwirkung (☞ Kap. 16.1.3 und 17.2). Als Folge faltet sich eine Peptidkette so, dass sich die *hydrophoben Reste* untereinander nahe kommen und das Wasser in ihrer Umgebung verdrängen. Dabei wird zwischen diesen Resten außer schwachen *Van-der-Waals-Kräften* keine eigentliche Bindung wirksam. Im Grunde ist es das Wasser, das die Gruppen zusammendrängt und eine Klammer um sie legt. Die Hydratationssphäre des Moleküls weist dadurch eine *geringere* Ordnung auf. Dies entspricht einer Zunahme der Entropie eines Systems (ΔS positiv), was thermodynamisch günstig ist, weil ΔG negativ wird (☞ Kap. 6.4.4).

Disulfidbrücken. Thioalkohole lassen sich zu *Disulfiden* oxidieren (☞ Kap. 13.3.2). Dies gelingt auch bei der Aminosäure *Cystein*, die zum Disulfid *Cystin* wird. Durch ein Reduktionsmittel wird aus Cystin wieder Cystein.



Cysteinreste in Peptidketten können bei geeigneter Anordnung ebenso reagieren und durch eine kovalente S–S-Bindung Molekülteile verbrücken (Abb. 19/8). Verglichen mit der elektrostatischen bzw. hydrophoben Wechselwirkung ist die kovalente Bindung der *Disulfidbrücke* sehr stabil. Meist sind in einem größeren Protein mehrere Disulfidbrücken vorhanden, zuweilen auch zwischen verschiedenen Peptidketten. Ein Beispiel dafür ist das *Insulin*. Durch milde Reduktionsmittel wie *Mercaptoethanol* oder *Dithiothreitol* (DTT) kann man Disulfidbrücken in Proteinen reduktiv spalten.

Disulfidbrücke



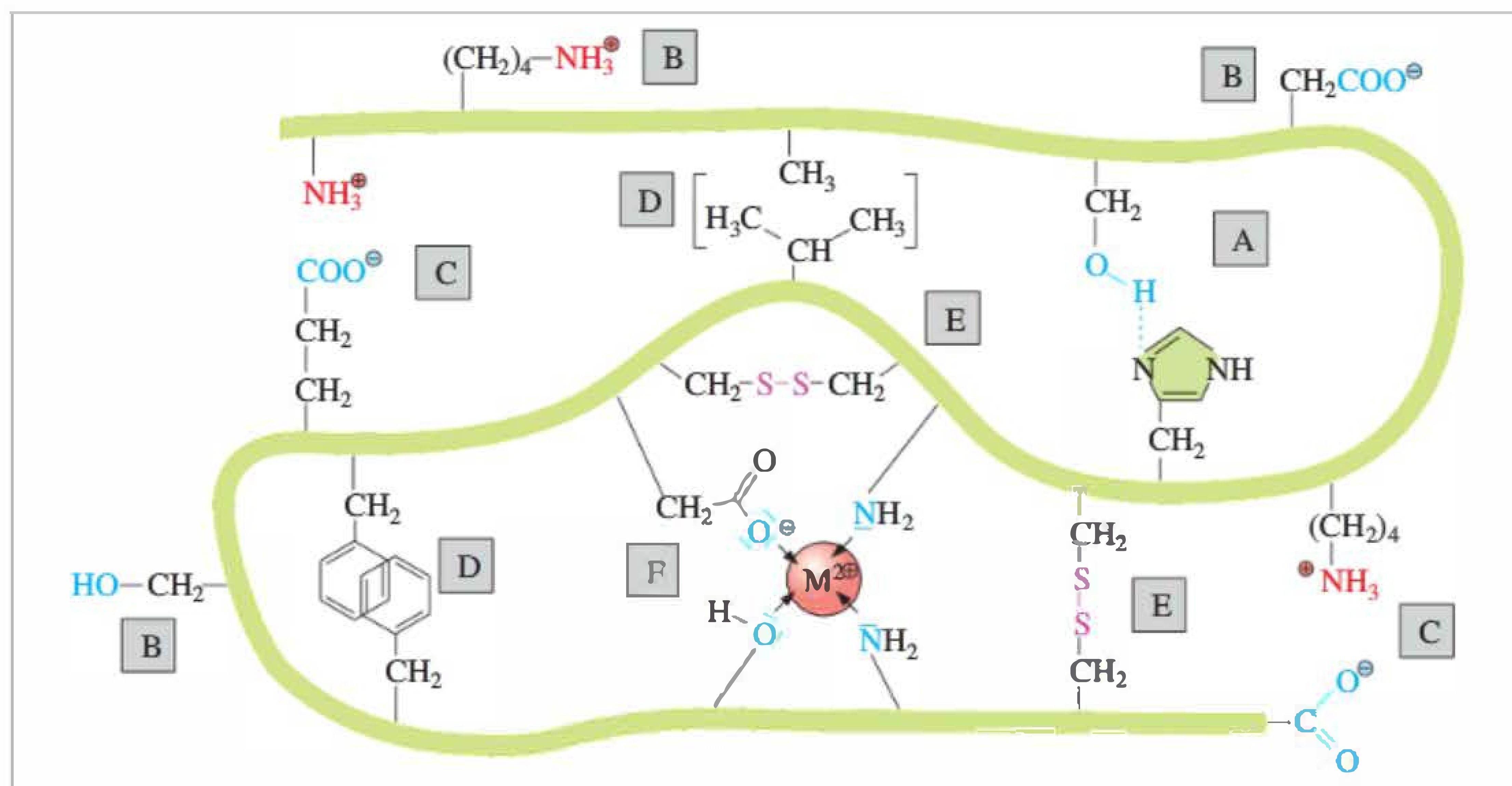


Abb. 19/8 Bindekräfte, die die Raumstruktur (Tertiärstruktur) einer Polypeptidkette stabilisieren.
A: Wasserstoffbrücken
B: polare Gruppen, die hydratisiert werden können; C: elektrostatische Anziehung; D: hydrophobe Wechselwirkung;
E: Disulfidbrücken; F: Chelatkomplex.



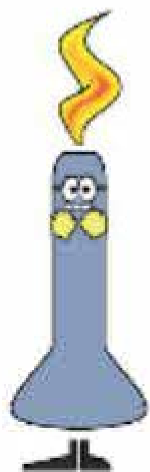
Der Friseur modelliert Proteine
Haare bestehen u.a. aus α-Keratin-Fasern. α-Keratine sind helicale Strukturproteine mit einem hohen Cystein-Anteil in den Peptidketten. Diese Ketten werden durch Disulfidbrücken quervernetzt und so in ihrer Faserstruktur stabilisiert. Um eine Frisur mit Dauerwellen oder Locken zu gestalten, greift der Friseur zur Chemie. Mit einem Reduktionsmittel werden die Disulfidbrücken der Faser gespalten, dann gestaltet der „Haarkünstler" die Frisur und sorgt am Ende mit einem Oxidationsmittel für die Rückbildung der Disulfidbrücken in der neuen Anordnung der Fasern. Diese Anordnung ist jetzt stabil und kann durch Waschen und Trocknen nicht wieder aufgelöst werden, sie verliert sich jedoch mit der Zeit, weil das normale Haar nachwächst.

Chelatkomplexe. Mit ihren polaren Gruppen in den Seitenketten (z.B. von Serin, Asparaginsäure, Lysin) können Proteine auch *Chelatkomplexe* mit Metallionen ausbilden, in denen diese Gruppen, und damit das ganze Molekül, in einer bestimmten räumlichen Struktur fixiert sind (☞ Kap. 10.6 und 19.1.5). Nicht immer sind alle Ligandenplätze des Zentralions mit Gruppen der Aminosäure-Seitenketten besetzt, sondern auch mit kleineren *Hilfsmolekülen* oder Wasser. In manchen Enzymen ist ein Metallion (z.B. $Zn^{2⊕}$, $Cu^{2⊕}$) für die katalytische Funktion unentbehrlich, um die *„aktive"* Konformation zu stabilisieren oder um im *aktiven Zentrum* die gewünschte Reaktion zu katalysieren.



Was führt zur Alzheimer-Erkrankung?
Alzheimer gehört zu den neurodegenerativen Erkrankungen, die mit einem fortschreitenden Verlust des Gedächtnisses sowie dem Abbau der kognitiven Leistungsfähigkeit und der sozialen Kompetenzen einhergehen. Das Fortschreiten der Krankheit manifestiert sich in der Hirnatrophie verbunden mit sog. β-Amyloid-Plaques.

β-Amyloid besteht aus zwei kleinen, wasserlöslichen Peptiden mit 40 bzw. 42 Aminosäuren. Diese Peptide werden aus einem größeren Amyloid-Precursor-Protein (APP) freigesetzt, ihre Bedeutung ist unklar. Man hat beobachtet, dass die Peptide in Stresssituationen verstärkt auftreten und in geringer Konzentration neuroprotektiv wirken, wobei Bildung und Abbau reguliert werden. Reichert sich β-Amyloid durch eine Störung im β-Amyloid-Stoffwechsel im Gehirn an, lagert es sich zwischen den Neuronen ab und bildet nach und nach unlösliche Aggregate (Plaques). Durch diesen Prozess wird auch die adulte Neurogenese (Bildung von Nervenzellen) gehemmt.



Inzwischen ist klar geworden, dass das Älterwerden der Menschen nicht als Begründung für das verstärkte Auftreten der Alzheimer-Erkrankung dienen kann. Auch eine begrenzte Plaques-Bildung führt nicht zwangsläufig zur Erkrankung. Es gibt Hinweise, dass die zeitlich vorausgehende Lebensweise entscheidet, ob Alzheimer im Alter auftritt oder nicht. Als ein Auslöser wird eine Insulinresistenz im Gehirnstoffwechsel diskutiert, worunter z.B. die Glucoseaufnahme in die Gehirnzellen leidet. Diese Erkenntnisse zwingen dazu, z.B. über den Abbau von Dauerstress, eine ausgewogene, kohlenhydratarme Ernährung, eine Metallentgiftung (Pb, Hg, Cd, Al), eine gesunde Darmflora und die Pflege sozialer Kontakte nachzudenken. Zusätzlich sind alle Maßnahmen willkommen, die dabei helfen, zu viel gebildetes β-Amyloid rechtzeitig abzubauen und die adulte Neurogenese zu fördern, z.B. ausreichend Schlaf und Bewegung.

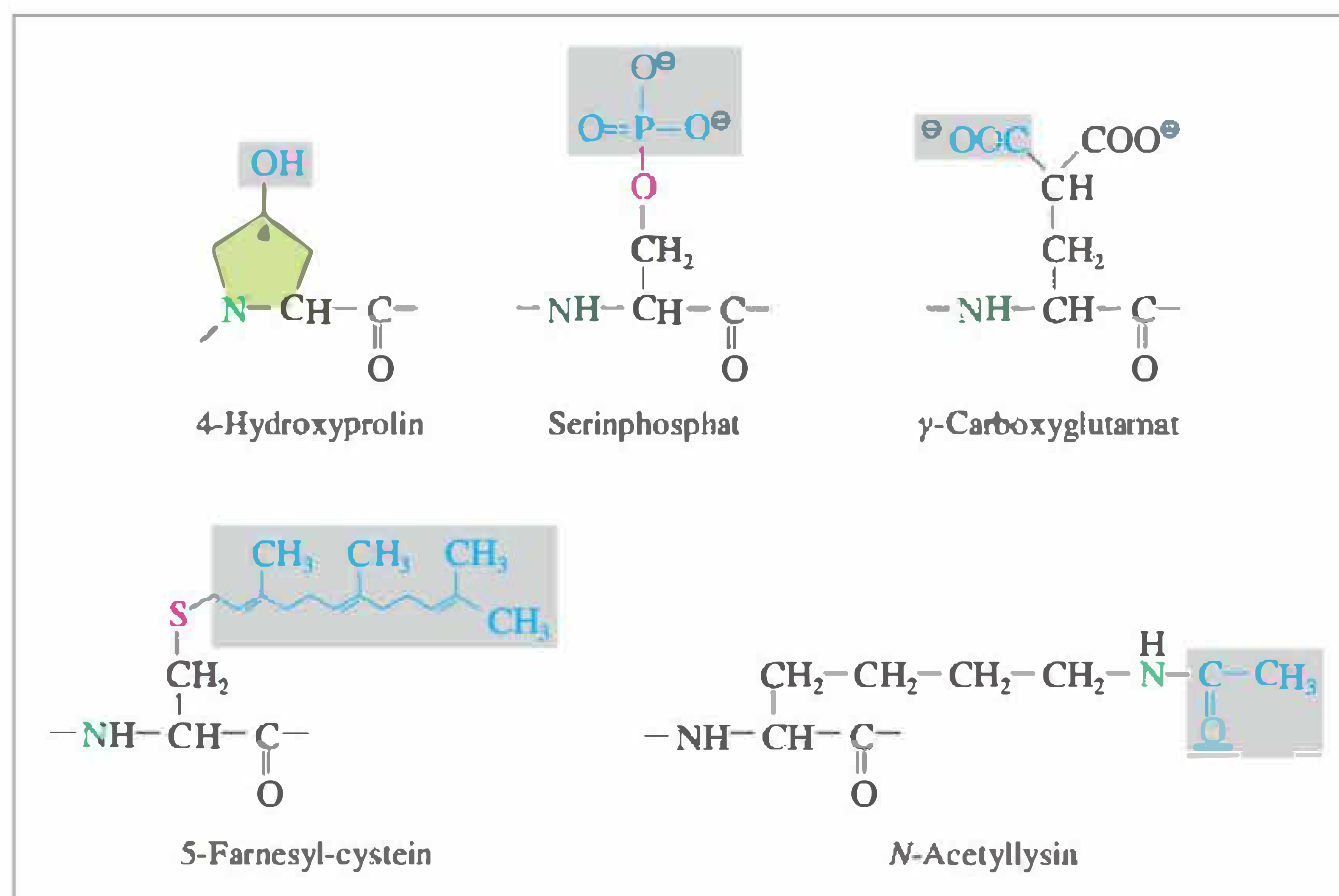
Alzheimer ist bislang durch Medikamente nicht heilbar. Es gibt Hinweise, dass die Gabe von *Acetylcholin-Esterase-Hemmern* den Verlauf verzögert (☞ Kap. 16.2.5). Aktuell geforscht wird an einer Therapie mit *monoklonalen Antikörpern*, um die Rückbildung von β-Amyloid-Plaques zu erreichen.

19

19.2.6 Posttranslationale Modifikation von Aminosäuren

Bei der Biosynthese der Proteine wird die in der mRNA gespeicherte Information in eine Peptidkette mit definierter Sequenz umgewandelt. Die „Werkbank" für diesen Prozess sind die *Ribosomen*, diesen Schritt bezeichnet man als Translation (☞ Kap. 19.2.2). Damit ein Protein seine zelluläre Funktion ausüben kann, sind neben der richtigen Faltung der Pep-

tidkette häufig auch nachträgliche Veränderungen an einzelnen Aminosäuren des Proteins notwendig. Man spricht von *posttranslationalen Modifikationen*, die strukturbestimmend sein können oder der Regulation bestimmter Prozesse dienen. Die Modifikationen selbst erfolgen enzymatisch, dafür einige Beispiele:



Kollagen

1. Das Strukturprotein Kollagen stellt mit 25 bis 30% der Masse den größten Proteinanteil im menschlichen Körper. Die strukturelle Grundlage bildet die Kollagen-Tripelhelix, die aus drei linksgängigen Kollagen-Helices (α-Ketten) aufgebaut ist. Ein wichtiger Strukturbaustein ist hier *4-Hydroxyprolin*, das posttranslational durch Hydroxylierung der Aminosäure Prolin mit *Vitamin C* und Fe^{2+} als Cofaktoren entsteht.
2. Die Aminosäuren *Serin*, *Threonin* und *Tyrosin* können an der freien OH-Gruppe in der Seitenkette phosphoryliert werden. Der Phosphatrest wirkt hier wie ein molekularer Schalter, z.B. können Enzyme dadurch aktiviert oder inhibiert werden. Für solche Prozesse stehen spezifische *Proteinkinasen* zur Bildung von Phosphorsäureestern bereit, bzw. *Proteinphosphatasen* für deren Spaltung.
3. Bei der Blutgerinnung in Gegenwart von *Vitamin K* (☞ Kap. 5.2) werden an den beteiligten Proteinen Glutamatreste in γ-Position carboxyliert, um Ca^{2+} binden zu können.
4. Die *Farnesyltransferase* überträgt beim Signalübertragungsprotein Ras einen Farnesylrest auf *Cystein*-Seitenketten. Dies ist der erste Schritt einer Reaktionskaskade, die das Ziel hat, das Protein durch lipophile Seitenketten in der Zellmembran zu verankern.
5. *Lysin*-Seitenketten der DNA-Bindungsproteine *(Histone)* können reversibel acetyliert werden. Die Acetylgruppen wirken als Schalter bei der Regulation der Genexpression.
6. Die Glykosylierung von bestimmten Aminosäure-Seitenketten führt zur wichtigen Stoffklasse der Glykoproteine (☞ Kap. 20.2.9).

19.2.7 Insulin

Insulin wird in den Inselzellen der Bauchspeicheldrüse (Pankreas) produziert und dort in Vesikeln gespeichert. Es ist ein endokrines Peptidhormon, das sich aus zwei Peptidketten zusammensetzt, der *A-Kette* mit 21 Aminosäuren und der *B-Kette* mit 30 Aminosäuren (Molmasse 5700 Da). Die Sequenz der beiden Ketten ergibt sich aus Abbildung 19/9 und die Tertiärstruktur aus Abbildung 19/10. Aminoende (Position 1) und Carboxylende (Position 21 bzw. 30) werden nicht mehr durch H bzw. OH markiert. Die Peptidketten sind miteinander über zwei Disulfidbrücken vernetzt. Eine dritte Disulfidbindung sorgt für eine Schleife innerhalb der A-Kette. Der Raumstruktur (Abb. 19/10) ist zu entnehmen, dass die

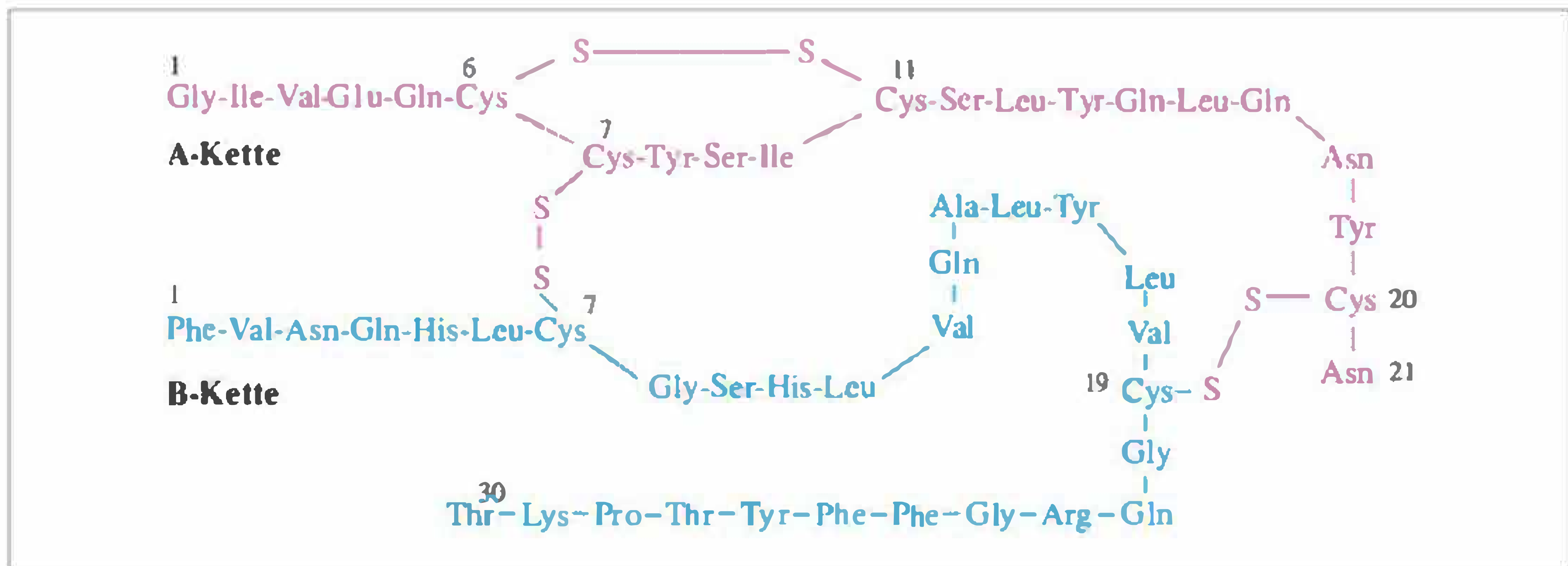


Abb. 19/9 Aminosäuresequenz und schematische Struktur des Humaninsulins.

Peptidketten auch helicale Bereiche aufweisen. In Gegenwart von Zn^{2+}-Ionen bildet Insulin leicht Dimere, die sich zu Hexameren als Depotform zusammenlagern.

Humaninsulin

Das hier vorgestellte Humaninsulin wird heute zur Behandlung von Diabetes eingesetzt. Für seine Herstellung gibt es zwei Wege:

1. hn Schweineinsulin, das in Position 30 der B-Kette Alanin enthält, wird diese Aminosäure chemisch-enzymatisch gegen Threonin ausgetauscht.
2. Die Biosynthese-Gene für das Humaninsulin werden in das Genom eines Bakterienstammes integriert. Das Bakterium ist dann in der Lage, mit seinem Stoffwechsel Peptidvorstufen zu bilden, die sich in Humaninsulin umwandeln lassen.

Da der Prozentsatz an Diabetikern in der Bevölkerung der Industrieländer kontinuierlich ansteigt, ist der Bedarf an Humaninsulin weltweit steigend, d. h., die gentechnischen Methoden zur Insulingewinnung werden ständig weiterentwickelt.

Insulin-Analoga. Aus der gentechnischen Forschung sind Insulin-Analoga hervorgegangen, die nach s. c. Applikation rascher wirken als Humaninsulin. Dieser Effekt wird erreicht, wenn man z. B. Prolin (Pro) und Lysin (Lys) in Position 28 und 29 der B-Kette vertauscht (Insulin *lispro*) oder in Position 28 Prolin gegen Asparaginsäure (Asp) austauscht (Insulin *aspart*). Den umgekehrten Effekt einer langsamen, kontinuierlichen Freisetzung von der Injektionsstelle aus erreicht man z. B. mit dem Insulin-Analogon *glargin*. Hier sind unter

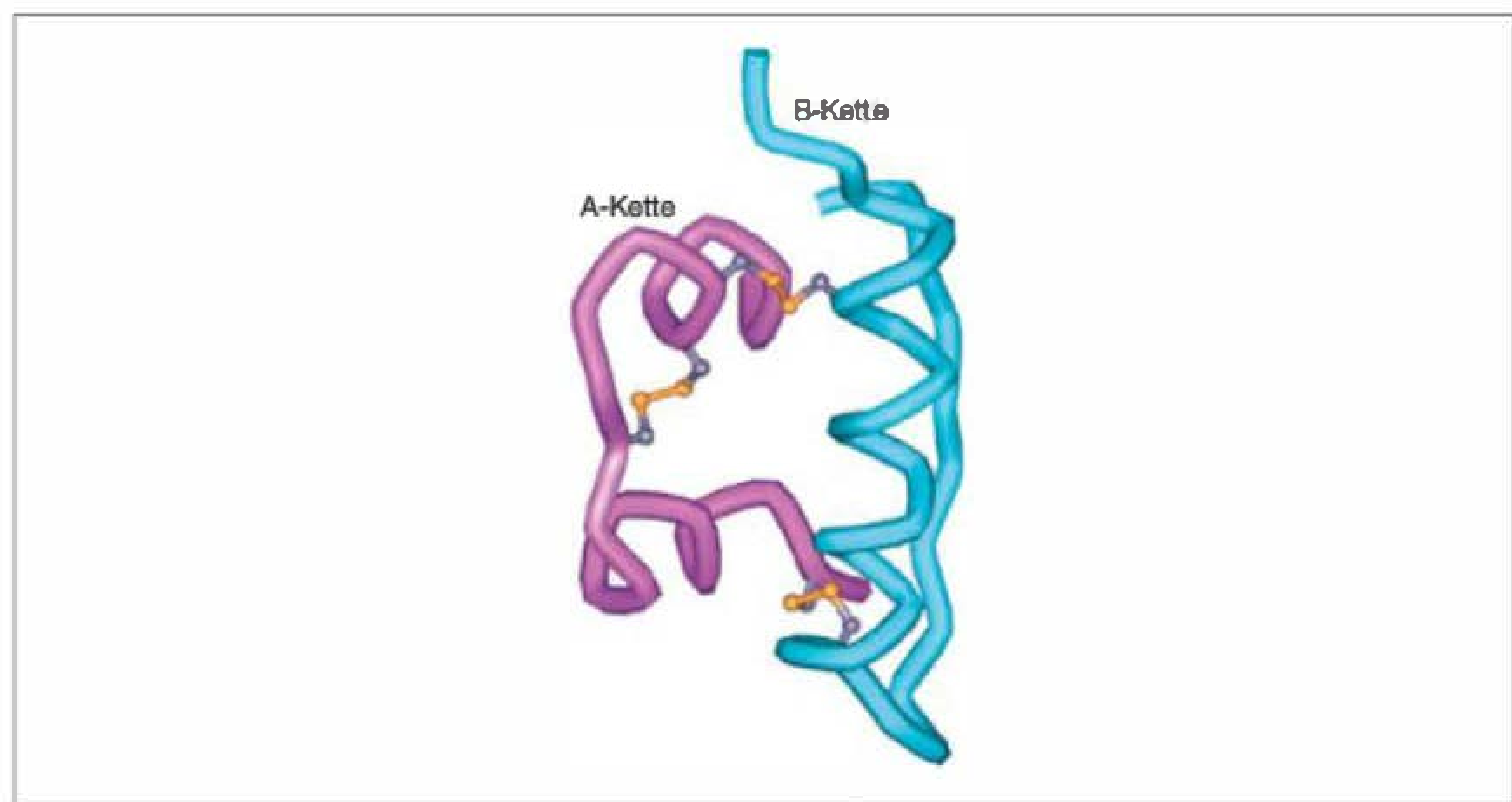


Abb. 19/10 Tertiärstruktur von Insulin. [G170]

Anwendung gentechnischer Methoden am Carboxylende der A-Kette Asparagin (Asn) gegen Glycin (Gly) ausgetauscht und am Carboxylende der B-Kette zweimal die stark basische Aminosäure Arginin angehängt worden (Verlängerung der B-Kette). Dadurch verändert sich der isoelektrische Punkt des Insulins und es vermindert sich die Löslichkeit im subcutanen Gewebe bei pH = 7,4. Die Beispiele zeigen, dass kleine Änderungen in der Aminosäuresequenz eines Peptids dessen ursprüngliche Eigenschaften deutlich beeinflussen.



Ein Peptid reguliert den Zuckerstoffwechsel

Die Glucose-Konzentration im Blut (Blutzuckerspiegel) sollte beim gesunden Menschen < 100 mg/dL sein. Die Erhöhung, die nach einer Mahlzeit eintritt, wird durch die Freisetzung von Insulin aus dem Pankreas gesenkt. Dies gelingt durch den Eingriff in den Stoffwechsel an verschiedenen Stellen. Insulin ist z. B. der Schlüssel für die Aufnahme von Glucose in die Zellen der meisten Gewebe, es fördert u. a. die Glykogenbildung in der Leber und hemmt sowohl die Gluconeogenese als auch die Lipolyse. Die Wirkung von Insulin erfolgt über Rezeptoren an den Zielzellen.

Diabetes

Das Syndrom Diabetes mellitus (= süßer Harnfluss, Zuckerkrankheit) basiert auf unterschiedlichen genetischen Voraussetzungen, die *Hyperglykämie* als Folge einer reduzierten Insulinsekretion und/oder einer gestörten Insulinwirkung haben. Sowohl ein zu hoher als auch ein zu niedriger Blutzuckerspiegel können zur Bewusstlosigkeit führen.

Typ-1-Diabetes tritt meist im jugendlichen Alter auf und basiert häufig auf einer immunologisch vermittelten Zerstörung der β-Zellen im Pankreas. Bei manchen Patienten manifestiert sich der Typ-1-Diabetes erst im Erwachsenenalter. Der Insulinmangel muss lebenslänglich durch Insulininjektionen (s. c.) ausgeglichen werden.

Typ-2-Diabetes tritt meist jenseits des 50. Lebensjahres auf und basiert auf einer Insulinresistenz (relativer Insulinmangel) und im Verlauf zunehmend auf Insulinsekretionsstörungen. Therapeutisch kann anfangs durch Ernährung, Bewegung und orale Antidiabetika geholfen werden. Im Verlauf dieser Krankheit ist oft ein Wechsel zu einer intensivierten Therapie mit Insulinen notwendig. Immer mehr Kinder und Jugendliche haben Übergewicht, dadurch nimmt leider der Anteil der Diabetiker unter 50 J. stetig zu.

Der Tagesbedarf an Insulin beträgt 0,3 – 0,5 IE pro kg Körpergewicht. Je nach Reinheit entspricht 1 mg Insulin 25 – 30 IE.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:

Primärstruktur – Sequenz – Peptidbindung – Oligopeptide – Polypeptide – Proteine – N-Terminus, C-Terminus – Biopolymere – Peptidsyntbese – Totalhydrolyse – Sequenzanalyse – Sekundärstruktur – Tertiärstruktur – Quartärstruktur – Enzym – Disulfidbrücke – Denaturierung – SDS – hydrophobe Wechselwirkung.

19

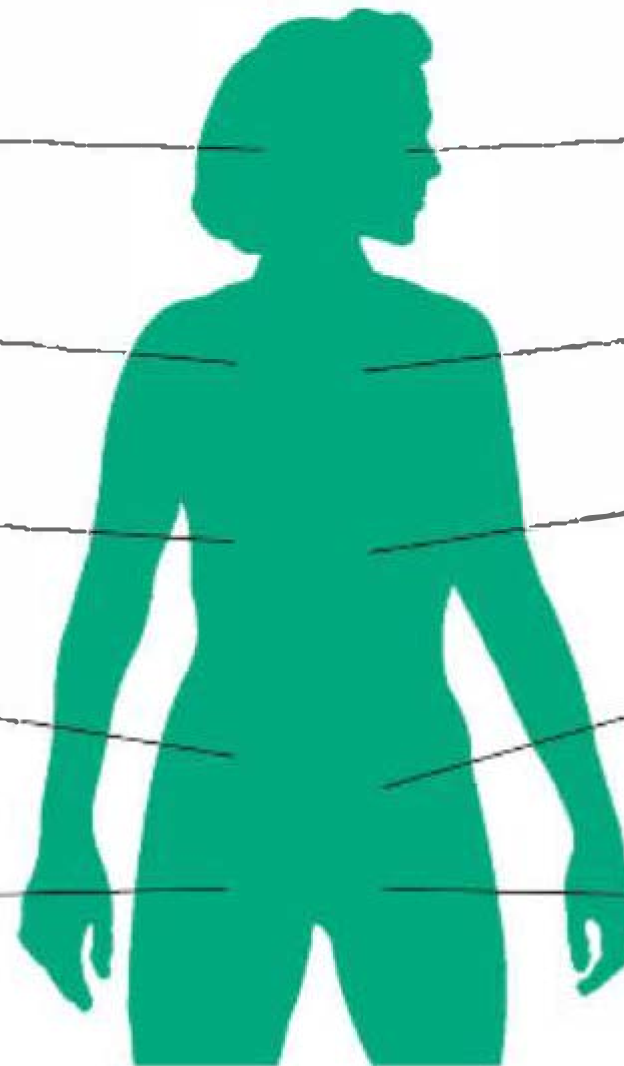
Aufgaben

1. Geben Sie für das Tripeptid H · Glu · Cys · Gly · OH die Strukturformel an! Markieren Sie das *Amino- und Carboxylende*! Vergleichen Sie dieses Tripeptid mit *Glutathion*, wo liegt der Unterschied?
2. Hat vorstehende Verbindung einen *isoelektrischen Punkt*?
3. Wie viele Konstitutionsisomere gibt es vom Tetrapeptid H · Ala · Gly · Cys · Ser · OH? Formulieren Sie eines davon.
4. Warum benötigt man bei der chemischen Synthese von Peptidketten *Schutzgruppen?*
5. Warum reagieren Carboxylgruppe und Aminogruppe nicht direkt zum Säureamid?
6. Wie viele Moleküle Wasser verbraucht ein *Hexapeptid* bei der Totalhydrolyse? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Hydrolyse von Glu-Cys-Ala-Ala-Ser-Gly-Phe.
7. Wie werden die Aminosäuren eines Totalhydrolysates im *Aminosäure-Analysator* getrennt?

8. Was versteht man unter *Sequenzanalyse*?
9. Bei der sauren Hydrolyse eines Tripeptids entstehen äquimolare Mengen Alanin, Glycin und Lysin. Welche *Sequenz* hat das Tripeptid?
10. Wie wird bei Peptiden die *Sekundärstuktur* stabilisiert?
11. Wie groß ist die Bindungsenergie (kJ/mol) einer *Wasserstoffbrückenbindung* ungefähr?
12. Bezüglich der Peptidbindung existieren *cis/trans*-Isomere. Geben Sie für das Glycyl-glycin beide Formen an!
13. Die *Tertiärstruktur* eines Polypeptids wird durch kovalente und nicht-kovalente Wechselwirkungen stabilisiert. Nennen Sie je ein Beispiel!
14. Wozu dient das *SDS-Gel* in der Proteinanalytik? Was versteht man unter PAGE?
15. Haben Proteine einen *isoelektrischen Punkt*? Begründen Sie die Antwort!
16. Gibt es einen Zusammenhang zwischen der Zahl der Aminosäuren, die ein Enzym aufbauen, und seiner katalytischen Aktivität?
17. Nennen Sie drei Methoden zur *Denaturierung* von Proteinen. Welche davon ist reversibel?
18. Wie würden Sie beim *Insulin* die A-Kette von der B-Kette trennen?
19. Kann man Insulin oral verabreichen? Begründen Sie die Antwort!

Bedeutung für den Menschen

Aminosäuren und Peptide



KAPITEL

20 Kohlenhydrate

Orientierung

Kohlenhydrate werden von den grünen Pflanzen in großen Mengen aus Kohlendioxid und Wasser gebildet; dies geschieht mit Hilfe des Sonnenlichtes als Energiequelle (Photosynthese). Sonnenenergie wird in den Kohlenhydraten als chemische Energie „zwischengelagert" und steht in dieser Form für das Leben auf der Erde zur Verfügung.

Kohlenhydrate haben ganz unterschiedliche Funktionen: Sie dienen als Gerüstbaustein, als Energiequelle, als Vorstufen für die Biosynthese anderer Zellbausteine und bilden die immunologische Identität der Körperzellen aus. Die Zell-Zell-Erkennung und damit die Abgrenzung zwischen „Selbst" und „Nichtselbst" basiert auf einem Kohlenhydrat-Netzwerk *(Glykokalix)* an der Zelloberfläche.

Die Funktion der Kohlenhydrate ergibt sich aus ihrer chemischen Struktur, ihren physikalischen Eigenschaften und ihren typischen Reaktionen. Kenntnisse dieser mehr chemischen Aspekte erleichtern den Einstieg in die Biochemie.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Was sind Monosaccharide und worin unterscheiden sie sich?
- Wie bildet sich die cyclische Halbacetalform der Glucose?
- Was hat Vitamin C in diesem Kapitel zu suchen?
- Woran erkennt man die glykosidische Bindung in Di- und Polysacchariden?
- Was versteht man unter *Lactoseintoleranz*?

20.1 Bausteine und Biopolymere

Kohlenhydrat

Der Name „Kohlenhydrat" ist schon früh entstanden und drückt aus, dass eine Reihe verwandter Naturstoffe die allgemeine Summenformel $C_n(H_2O)_n$ haben. Formal verbindet sich der Kohlenstoff mit Wasser, im übertragenen Sinn strukturiert er das Wasser.

Aldosen, Ketosen

In der Natur gibt es Kohlenhydrat-Bausteine mit 3–9 C-Atomen, die sog. Monosaccharide, die durch ihre funktionellen Gruppen als Polyhydroxy-aldehyde (Aldosen) oder Polyhydroxy-ketone (Ketosen) einzuordnen sind. Diese Verbindungen und alle anderen, die diese Bausteine enthalten oder durch einfache Umwandlung aus ihnen hervorgehen, gehören zu den Kohlenhydraten. Im Namen geben sich viele Kohlenhydrate durch die Endsilbe „-ose" zu erkennen. Die größte Bedeutung haben die Bausteine mit sechs C-Atomen. Tabelle 20/1 gibt eine Übersicht über die Klassifizierung nach der Zahl der Bausteine.

! Monosaccharide mit einer Aldehydgruppe bezeichnet man als Aldosen, solche mit einer Ketogruppe als Ketosen.

Tab. 20/1 Allgemeine Klassifizierung.

Substanzklasse	Zahl der Bausteine	Beispiel
Monosaccharid	1	D-Glucose, D-Fructose
Disaccharid	2	Saccharose, Maltose
Trisaccharid	3	Streptomycin (Pseudotrisaccharid)
Oligosaccharid	4–10	Blutgruppen-Determinanten
Polysaccharid	> 10	Cellulose, Stärke, Glykogen (Biopolymere)

Kohlenhydrate entstehen in der grünen Pflanze durch Photosynthese. Neben Kohlendioxid und Wasser wird die Energie des Sonnenlichts benötigt, bei der sog. Lichtreaktion ist Chlorophyll der Katalysator. Die Photosynthese stellt eine Reduktion des Kohlendioxids dar. Glucose mit sechs C-Atomen ($n = 6$, Hexose) ist das Zielmolekül der Photosynthese. Der Prozess läuft jedoch über mehrere Zwischenstufen.



Photosynthese: $n\,CO_2 + n\,H_2O +$ Sonnenlicht $\xrightarrow{\text{Chlorophyll}} C_n(H_2O)_n + n\,O_2$

Cellulose

Chitin, Murein

Stärke, Glykogen

Beispiele für Biopolymere. Insbesondere Cellulose, ein Biopolymer aus Glucose-Bausteinen, macht den weitaus größten Teil organischen Materials auf der Erdoberfläche aus. Cellulose ist das Kohlenhydrat, das Pflanzen Festigkeit und Form gibt. Andere strukturbildende Kohlenhydrat-Biopolymere sind z.B. Chitin, das die feste Hülle von Insekten und Krebstieren bildet, oder Murein (Peptidoglykan), aus dem sich u.a. die Zellwände von Bakterien aufbauen. Ferner gibt es typische Speicherformen von Kohlenhydraten, z.B. Stärke (bei Pflanzen) und Glykogen (beim Menschen). Beide Biopolymere sind wie Cellulose nur aus Glucose-Bausteinen aufgebaut.

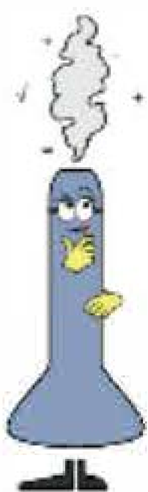
Verwertung von Kohlenhydraten. Durch Oxidation wird die in den Kohlenhydraten gespeicherte Energie wieder freigesetzt. Dies geschieht im Stoffwechsel von Tier und Mensch. Der benötigte Sauerstoff wird mit Hilfe von Hämoglobin herantransportiert.



Oxidation (Verbrennung): $C_6(H_2O)_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O +$ Energie

CO_2-Kreislauf





Kohlenhydrate sollten nicht nur unter dem Blickwinkel „Energie" gesehen werden, gleichermaßen muss man den CO_2-Kreislauf im Auge haben. Die Zunahme von CO_2 als *Treibhausgas* in der Erdatmosphäre hängt mit der Verbrennung fossiler Rohstoffe (Kohle, Erdöl) zusammen, deren Bildung auf Kohlenhydrate zurückgeht, die im Verlauf der Erdgeschichte zu Kohlenstoff bzw. Kohlenwasserstoffen verwandelt worden sind. Die Brandrodung tropischer Regenwälder leistet einen doppelten Beitrag, einmal wird CO_2 freigesetzt, gleichzeitig aber die „grüne Lunge" reduziert, die CO_2 binden und Sauerstoff freisetzen kann. Fossile Brennstoffe und Wälder sind gewissermaßen eine CO_2-Senke, d.h., überschüssiges CO_2 wurde und wird sicher verpackt und gelagert. Wenn der Mensch diese Senken in wenigen Jahrzehnten auflöst und die Möglichkeiten zur Regeneration zerstört, kann dies der Erde und dem Leben auf ihr nicht dienlich sein.

Kohlenhydrate sind nachwachsende Rohstoffe. Ihre Nutzung, ohne zur direkten Verbrennung zu greifen, ist Gegenstand aktueller Forschung in der Biotechnologie. Unverdauliches *Stroh* in Treibstoff (z.B. Ethanol), Biogas oder verwertbare Futtermittel umzuwandeln hieße, aus Stroh „Gold" zu machen.

20

20.2 Monosaccharide

Die *Monosaccharide* (Einfachzucker) werden nach der Zahl der C-Atome klassifiziert (Tab. 20/2). Jedes Monosaccharid besitzt einen Trivialnamen, aus dem sich jedoch die Zahl der C-Atome *nicht* ergibt (siehe Beispiele in Tab. 20/2). Die Konstitution der D-Glucose z.B. lässt sich durch den systematischen Namen 2,3,4,5,6-Pentahydroxy-hexanal angeben. Im Namen *D-Glucose* ist somit versteckt, dass es sich um einen Polyhydroxyaldehyd mit sechs C-Atomen handelt. Zusätzlich ergibt sich aus den Namen auch die Konfiguration aller vier Chiralitätszentren. Um dies zu verstehen, benötigt man ein spezielles Zucker-Vokabular, das wir Ihnen nachfolgend vermitteln.

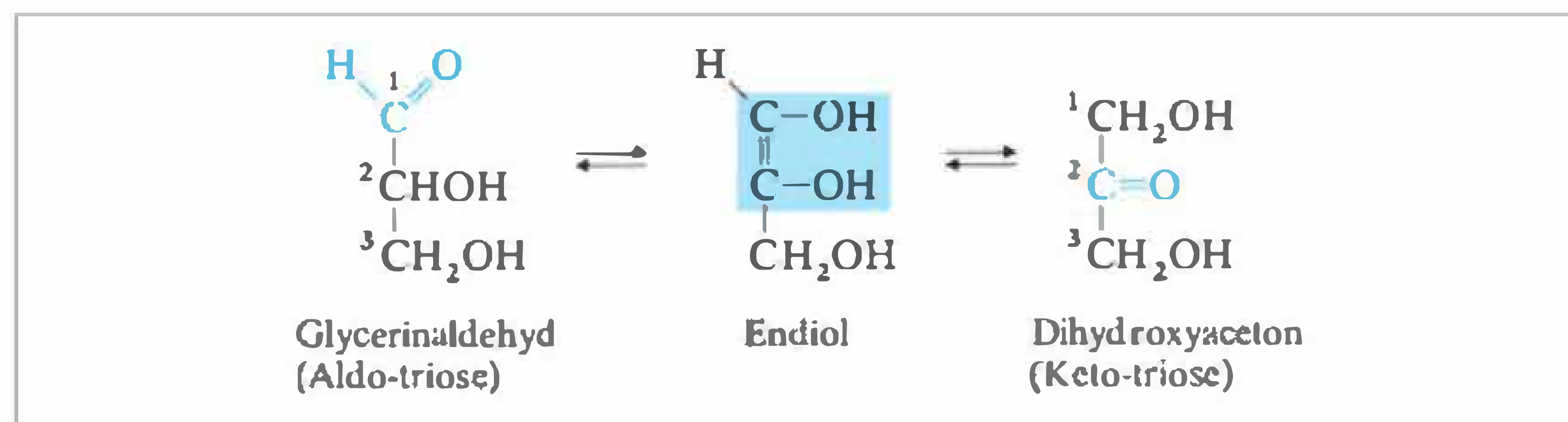
Monosaccharide

Tab. 20/2 Klassifikation der Monosaccharide.

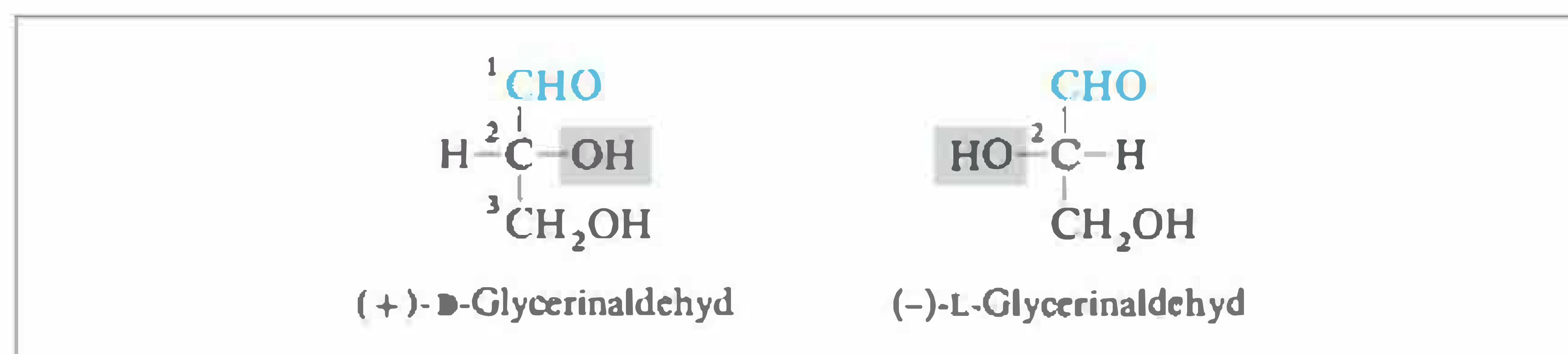
Zahl der C-Atome	Klassifizierung	Beispiel
3	Triose	D-Glycerinaldehyd
4	Tetrose	D-Threose
5	Pentose	D-Ribose
6	Hexose	D-Glucose
7	Heptose	Sedoheptulose

20.2.1 Triosen

Die einfachsten Monosaccharide enthalten nur drei C-Atome *(Triosen)*, es sind Glycerinaldehyd und Dihydroxyaceton. Sie stehen als 3-Phosphate (Phosphatester in Position 3) unter Beteiligung eines Enzyms *(Isomerase)* miteinander im Gleichgewicht. In alkalischer Lösung stellt sich dieses Gleichgewicht auch zwischen den Triosen selbst ein. Zwischenprodukt ist das tautomere *Endiol*. Die CO-Gruppe kann also formal zwischen C-1 und C-2 ihren Platz wechseln.



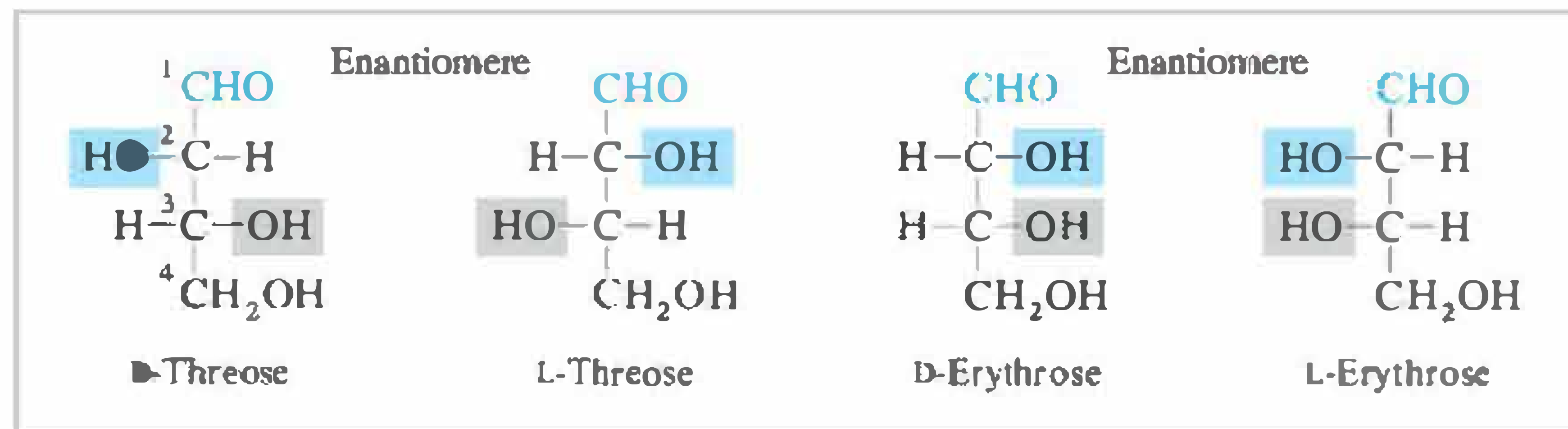
Dihydroxyaceton besitzt kein *Chiralitätszentrum*. Beim Glycerinaldehyd haben wir die Enantiomere (D und L) schon kennen gelernt. Für die Darstellung der Konfiguration wurde die Fischer-Projektion eingeführt (☞ Kap. 18.1.4), in der D-Form weist die OH-Gruppe an C-2 nach rechts. (+) und (−) weisen auf die optische Aktivität hin (☞ Kap. 18.1.2).



20.2.2 Tetrosen

Aldotetrosen wie die Threose und Erythrose besitzen zwei Chiralitätszentren, es gibt $2^2 = 4$ Stereoisomere. Sie erkennen zwei Enantiomerenpaare, anders kombiniert sind die Verbindungen zueinander diastereomer. Das „D" vor dem Trivialnamen gibt an, dass das Chiralitätszentrum, das von der CO-Gruppe *am weitesten* entfernt ist (also C-3), in seiner Konfiguration mit C-2 des D-Glycerinaldehyds übereinstimmt (OH grau unterlegt). Entsprechend gleichen Verbindungen der L-Reihe an diesem C-Atom dem L-Glycerinaldehyd.

20

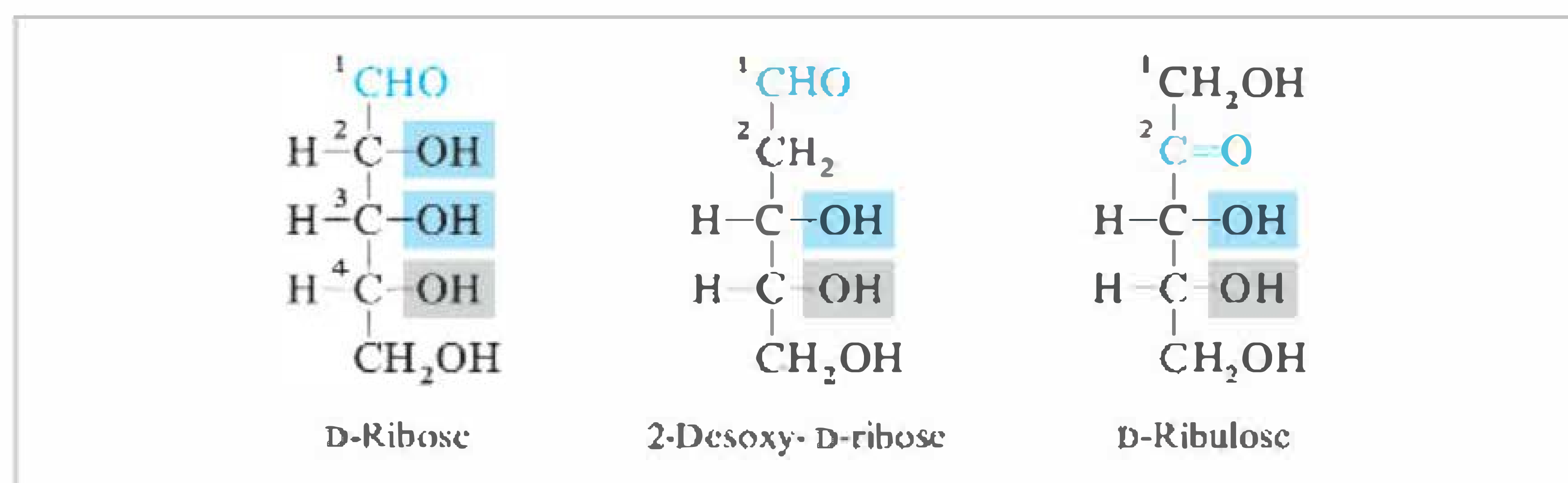


D/L-Reihe

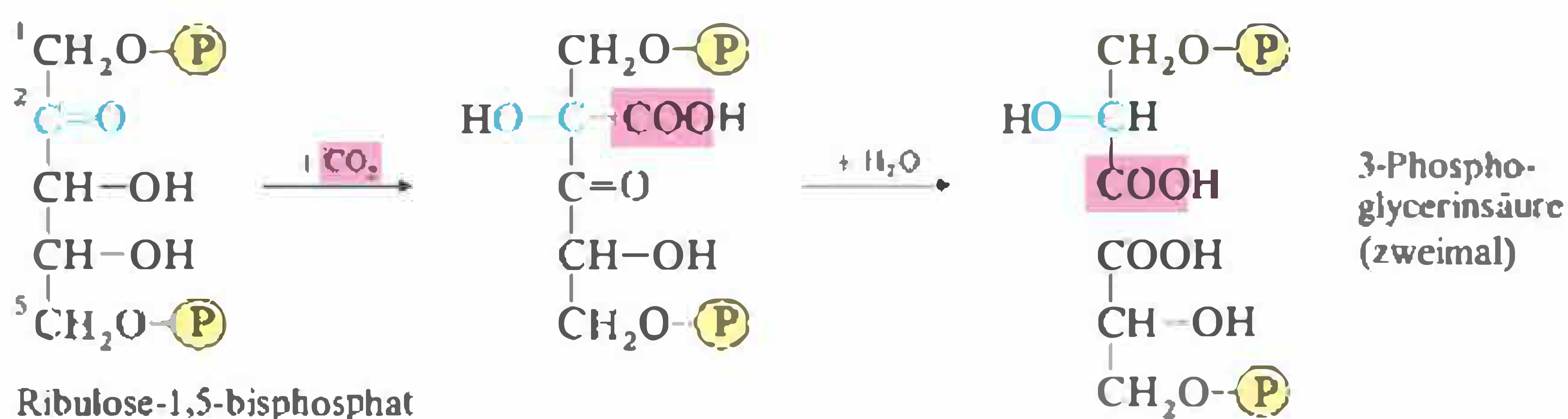
Die Konfiguration am anderen Chiralitätszentrum der Tetrosen (in diesem Fall das C-Atom in Position 2) ist durch den Trivialnamen der Verbindungen festgelegt. Man muss sich also einprägen, dass in der *Erythrose* die Hydroxygruppen in der Fischer-Projektion auf derselben Seite, in der *Threose* entgegengesetzt stehen. D- und L-Erythrose sind *Enantiomere*. Dies bedeutet, dass nicht nur C-3, das die Einordnung in die D- oder L-Reihe bestimmt, entgegengesetzt konfiguriert ist, sondern *auch C-2*, damit Bild und Spiegelbild der Tetrosen entstehen. Die Begriffe „*threo*" und „*erythro*" kennzeichnen die Stereochemie zweier benachbarter C-Atome und leiten sich von den Tetrosen ab (☞ Kap. 18.2.1).

20.2.3 Pentosen

Von den Aldopentosen mit drei Chiralitätszentren existieren schon $2^3 = 8$ Stereoisomere. Die D-Ribose, ein Baustein der Ribonucleinsäuren (RNA, engl. *ribonucleic acid*), ist eines von diesen. Fehlt die OH-Gruppe an C-2, erhält man die 2-Desoxy-D-ribose, den Baustein der Desoxyribonucleinsäuren (DNA). Die zur D-Ribose gehörige Ketose ist die D-Ribulose (als Phosphat im Zellstoffwechsel vorkommend), die wie alle Ketosen ein Chiralitätszentrum weniger aufweist als Aldosen gleicher C-Atom-Zahl.



An C-2 von *Ribulose-1,5-bisphosphat* lagert sich bei der Photosynthese in Gegenwart des Enzyms *Ribulose-1,5-bisphosphat-carboxylase (Rubisco)* das Kohlendioxid aus der Luft an. Das instabile Primärprodukt zerfällt in zwei Moleküle *3-Phospho-glycerinsäure*, von der aus der Aufbau der Monosaccharide unter Rückbildung der Ribulose beginnt.

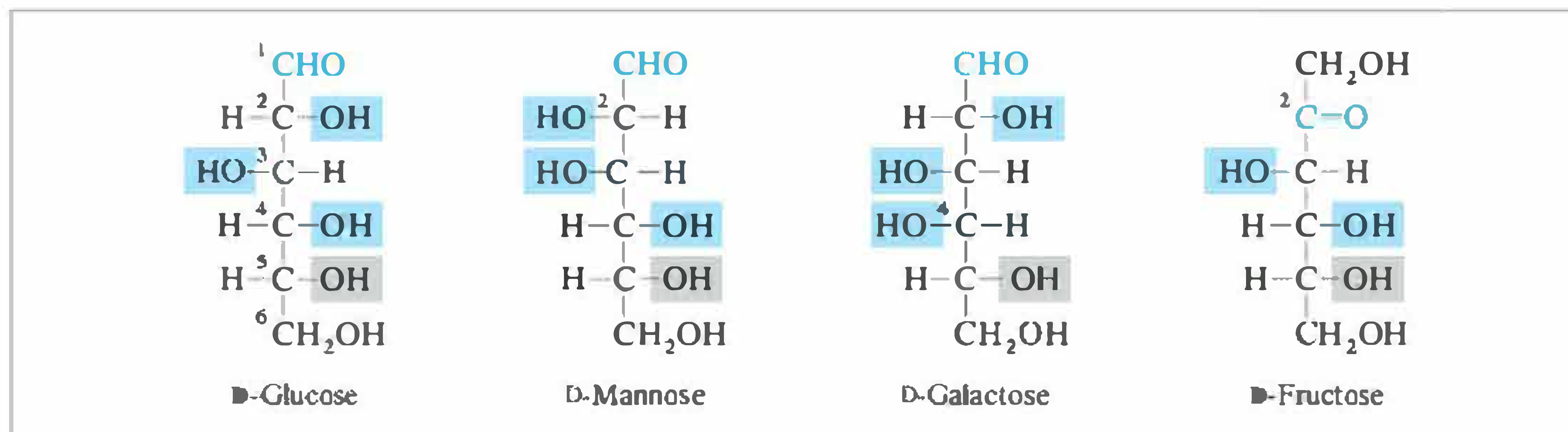


20.2.4 Hexosen

Die wichtigsten Monosaccharide, die Hexosen, haben die Summenformel $C_6H_{12}O_6$. Von den Aldohexosen gibt es $2^4 = 16$ Stereoisomere, eines von diesen ist die weit verbreitete D-Glucose (= Dextrose, Traubenzucker). Die Konfiguration an C-5 bestimmt ihre Zugehörigkeit zur D-Reihe. Die Angabe *„gluco"* im Namen Glucose legt die Konfiguration der anderen Chiralitätszentren fest. Hier darf beim Aufschreiben nichts verwechselt werden, sonst erhält man einen anderen Zucker. Um sich die Anordnung der OH-Gruppen von C-1 kommend (rechts, links, rechts, rechts) zu merken, kann das *„ta, tü, ta, ta"* der Feuerwehr helfen.

Aldose

! D-Glucose enthält sechs C-Atome *(Hexose)*, eine Aldehydgruppe *(Aldose)*, vier sekundäre Alkoholgruppen, deren C-Atome *chiral* sind, und eine primäre Alkoholgruppe. Die D-Reihe ergibt sich, weil die OH-Gruppe an C-5 in der Fischer-Projektion *rechts* steht.



Zwei andere Aldohexosen, die **D-Mannose** und **D-Galactose**, haben außerdem im Stoffwechsel Bedeutung. Sie unterscheiden sich von der *D-Glucose* jeweils nur in der Konfiguration an einem C-Atom, Mannose an *C-2*, Galactose an *C-4*. Man sagt, D-Glucose und D-Galactose sind an C-4, D-Glucose und D-Mannose an C-2 epimer. Alle drei Verbindungen sind *diastereomer* zueinander und optisch aktiv.

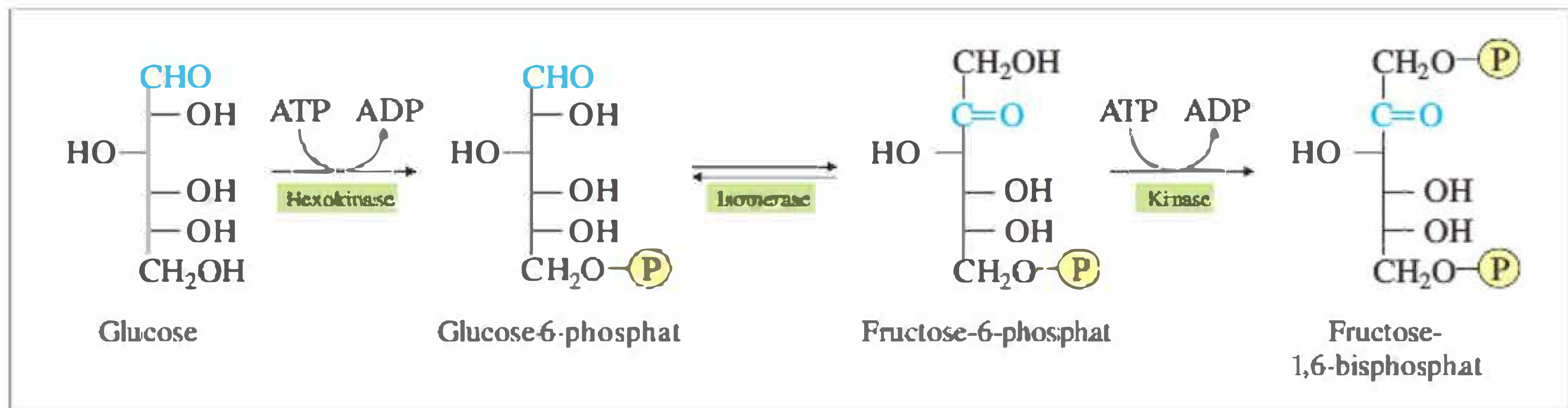
Epimere

! Monosaccharide, die sich nur an einem Chiralitätszentrum unterscheiden, bezeichnet man als Epimere.

Ketose

D-Fructose (= Lävulose, Fruchtzucker) ist eine Ketohexose und enthält ein Chiralitätszentrum weniger als D-Glucose. In der Konfiguration der anderen drei Zentren stimmen beide jedoch überein. Der biologische Abbau von D-Glucose, die Glykolyse, ist universell für alle Lebewesen und stellt Energie bereit. Entscheidend ist hierbei das Eingreifen des Phosphors, denn die Glykolyse startet mit der Umwandlung von Glucose in *Glucose-6-phosphat* unter Verbrauch von ATP. Die nächsten Schritte sind die Isomerisierung zu *Fructose-6-phosphat* und dessen Phosphorylierung zu *Fructose-1,6-bisphosphat* unter erneutem Verbrauch von ATP. Erst jetzt ist die C_6-Zuckerkette so vorbereitet, dass der Abbau durch das Enzym Aldolase in zwei C_3-Bausteine (Glycerinaldehyd-3-phosphat und Dihydroxyaceton-phosphat) beginnen kann (☞ Kap. 14.8). Zweierlei ist hier bemerkenswert:

1) Am Beginn der Glykolyse muss die Zelle Energie in Form von ATP „investieren", diese wird dann erst in späteren Abbauschritten „zurückgewonnen".
2) Die eigentlich Stoffwechsel-aktive Zuckerkomponente ist nicht die universelle Glucose, sondern die Fructose. Durch die Umwandlung gelingt es in der Zelle, den Aufgabenbereich „Glykolyse" von anderen Aufgabenbereichen (z.B. Glykogenbildung, Glykoproteinbildung) zu trennen. Mit anderen Worten: Jede der oben abgebildeten Hexosen hat im Stoffwechsel ihre eigene Aufgabe.



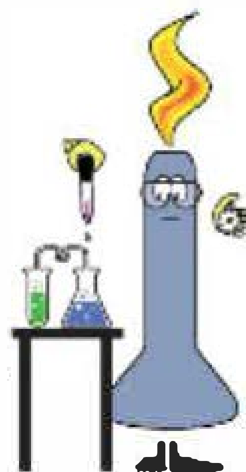
! Die Stereochemie der Monosaccharide wird von der D-Konfiguration, die der proteinogenen Aminosäuren von der L-Konfiguration bestimmt.

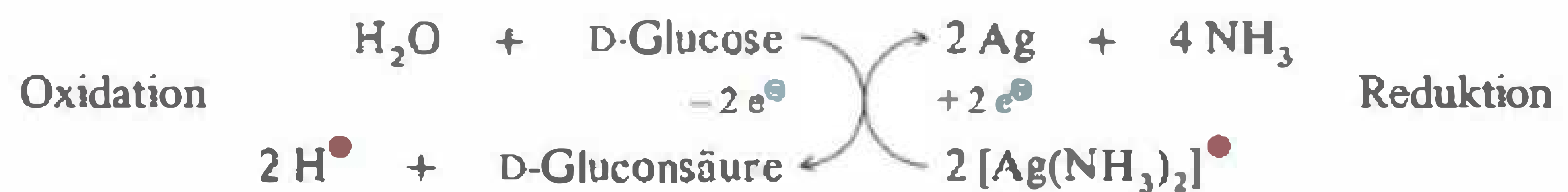
20.2.5 Eigenschaften und Reaktionen der Monosaccharide

Monosaccharide sind farblos und durch die hydrophilen Hydroxygruppen im Molekül gut wasserlöslich. Die wässrigen Lösungen schmecken mehr oder weniger *süß*. Beim Erhitzen werden die Verbindungen ohne zu schmelzen braun (karamellfarben). Konzentrierte Schwefelsäure entzieht den Verbindungen das Wasser, zurück bleibt schwarzer Kohlenstoff.

Zuckersäuren

Aldosen sind an der Aldehydgruppe oxidierbar (☞ Kap. 14.3), aus D-Glncose entsteht dabei D-Gluconsäure (Anion: Gluconat). Wird diese Reaktion mit *Tollens-Reagenz* ($[Ag(NH_3)_2]^{\oplus}$) durchgeführt, entsteht metallisches Silber (Ag). Auch *Fehling-Lösung* (tiefblauer Tartrat-Komplex von $Cu^{2\oplus}$) eignet sich als Oxidationsmittel. Die Probe ist positiv, wenn sich rotes Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) abscheidet. Man kann durch den Farbwechsel *reduzierende* Kohlenhydrate nachweisen.



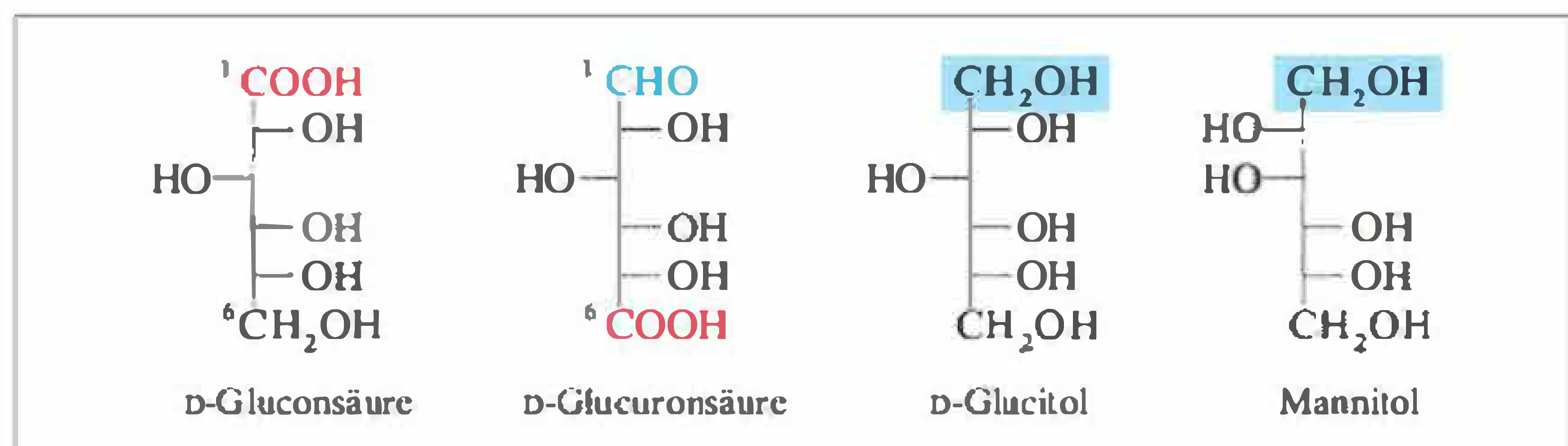


Auch D-Fructose reagiert mit Fehling-Lösung. Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass die Reagenzlösungen alkalisch sind und unter diesen Bedingungen Ketosen und Aldosen über ein Endiol miteinander im Gleichgewicht stehen (☞ Kap. 20.2.1).

Im Zellstoffwechsel gibt es die Variante, dass die primäre Alkoholgruppe unter Erhalt der Aldehydgruppe oxidiert wird. Es entstehen die *Uronsäuren*, aus D-Glucose die D-Glucuronsäure (Anion: Glucuronat). Man behält hier die Fischer-Projektion der D-Glucose bei, obwohl das am höchsten oxidierte C-Atom jetzt unten steht.

Zuckeralkohole

Die *Reduktion* der Aldehydgruppe liefert Zuckeralkohole, aus D-Glucose wird D-*Glucitol* (= D-*Sorbit*), das als *Zuckerersatzstoff* Verwendung findet. Entsprechend entsteht aus D-Mannose das *Mannitol* (= Mannit), das als *meso*-Form optisch inaktiv ist (☞ Kap. 18.2.3).



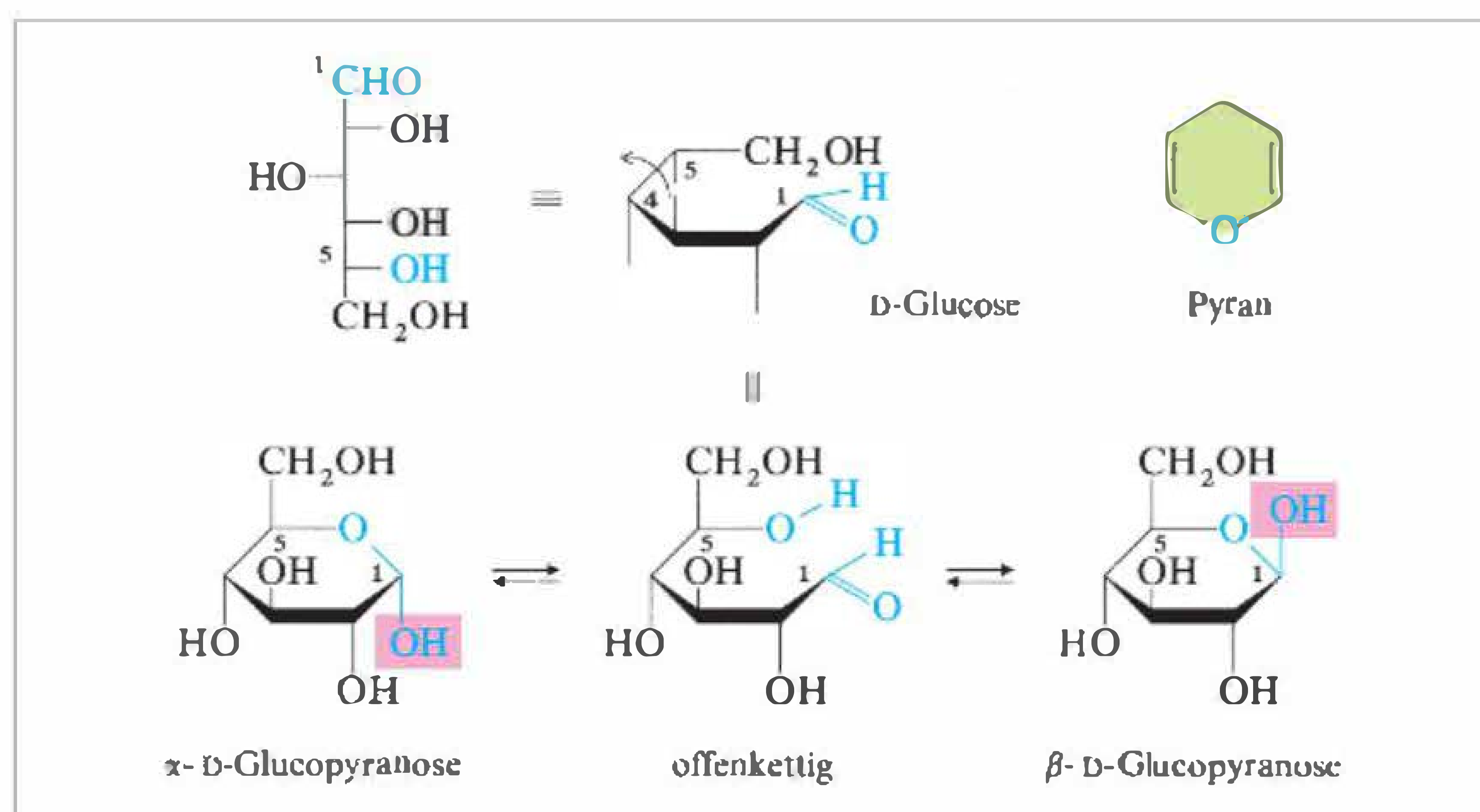
20.2.6 Bildung cyclischer Halbacetale, Haworth-Formel

Aldehyde und Ketone bilden mit Alkoholen *Halbacetale* (☞ Kap. 14.5). Aus günstiger Position heraus kann sich auch eine Hydroxygruppe desselben Moleküls an die CO-Gruppe addieren. Dies beobachtet man bei den Pentosen und Hexosen, die in wässriger Lösung ganz überwiegend als cyclische Halbacetale vorliegen. Die offenkettige Schreibweise entspricht also *nicht* der Realität.

cyclisches Halbacetal

Um beim Aufschreiben der Ringe die Stereochemie der Monosaccharide richtig zu erfassen, gehen wir am Beispiel der D-Glucose von der offenkettigen Formel in der Fischer-Projektion aus und falten die Kette ringförmig. Die durch Striche markierten OH-Gruppen in gerader und gefalteter Kette entsprechen sich. Durch Drehung um die C-4/C-5-Bindung bringen wir die OH-Gruppe an C-5 (blau markiert) in eine Position, die eine Addition dieser OH-Gruppe an die Aldehyd-CO-Gruppe erlaubt. Die Halbacetalbildung führt zu einem *Sechsring*, der ein Sauerstoffatom enthält und sich damit vom Heterocyclus *„Pyran"* ableitet. Monosaccharide in dieser Form bezeichnet man als Pyranosen.

Pyranose



Haworth-Formel

Die cyclischen Halbacetale sind jetzt in der sog. Haworth-Formel dargestellt. Die Ringatome liegen in einer Ebene, auf die man perspektivisch von schräg oben blickt. Das Sauerstoffatom steht bei den *Pyranosen* rechts hinten. Die Substituenten am Sechsring sind oberhalb und unterhalb der Ringebene angeordnet entsprechend der Konfiguration der Chiralitätszentren im Ring. Es gilt die *Floh-Regel:* Was bei „Fischer links", ist „oben bei Haworth". Das Halbacetal-Strukturelement ist in den Formeln farbig markiert.

Anomere. Beim Ringschluss zum cyclischen Halbacetal entsteht ein neues Chiralitätszentrum, weil das C-Atom der Aldehydgruppe vierbindig (tetraedrisch) wird und vier verschiedene Substituenten trägt. In der Haworth-Formel kann die neue OH-Gruppe (in Magenta hinterlegt) oberhalb der Ringebene liegen und in die gleiche Richtung weisen wie die CH_2OH-Gruppe an C-5. Man spricht von der β-Form. Weist die OH-Gruppe nach unten, liegt die α-Form vor. Aus der offenkettigen D-Glucose bilden sich *β-D-Glucopyranose* und *α-D-Glucopyranose* (s. Formeln). Beide stehen in wässriger Lösung über die offenkettige Form (< 1%) miteinander im Gleichgewicht (Verhältnis $\alpha/\beta = 36/64$).

α/β-Form

Anomere

! Stereoisomere Kohlenhydrate in der cyclischen Halbacetalform, die sich in der Konfiguration am ehemaligen Carbonyl-C-Atom unterscheiden, heißen Anomere.

Löst man das reine *α-Anomer* ($[\alpha]_D = +112°$) in Wasser auf, dann nimmt der Drehwert langsam ab und erreicht nach einiger Zeit einen konstanten Wert ($[\alpha]_D = +53°$). Bis zu diesem Betrag steigt der Drehwert, wenn man vom reinen *β-Anomeren* ausgeht ($[\alpha]_D = +19°$). Den Vorgang bezeichnet man als Mutarotation. Sie tritt auf, weil sich das Gleichgewicht

Mutarotation

zwischen den Anomeren einstellt. Die Anomere der D-Glucopyranose sind Diastereomere und haben verschiedene physikalische Eigenschaften.

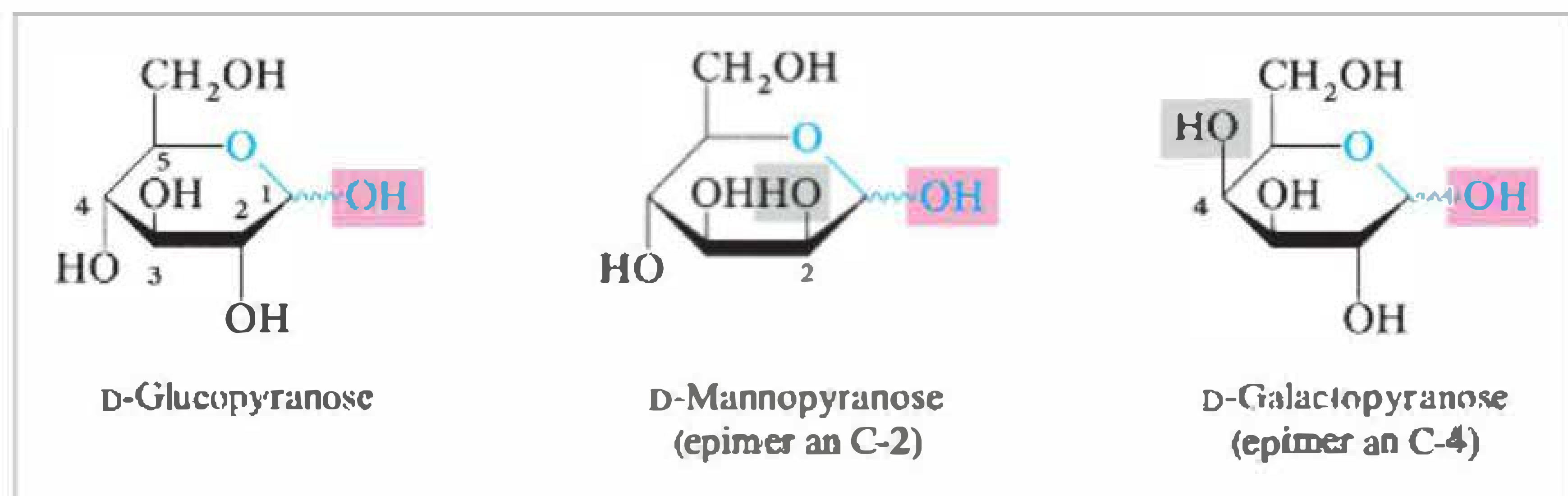
Die *Haworth-Formel* für jeden Zucker anzugeben erfordert ein gutes Gedächtnis. Bei der D-Glucose geht man entweder von der Fischer-Projektion aus oder man baut sich folgende Gedächtnisbrücke:



Haworth-Formel für D-Glucose:

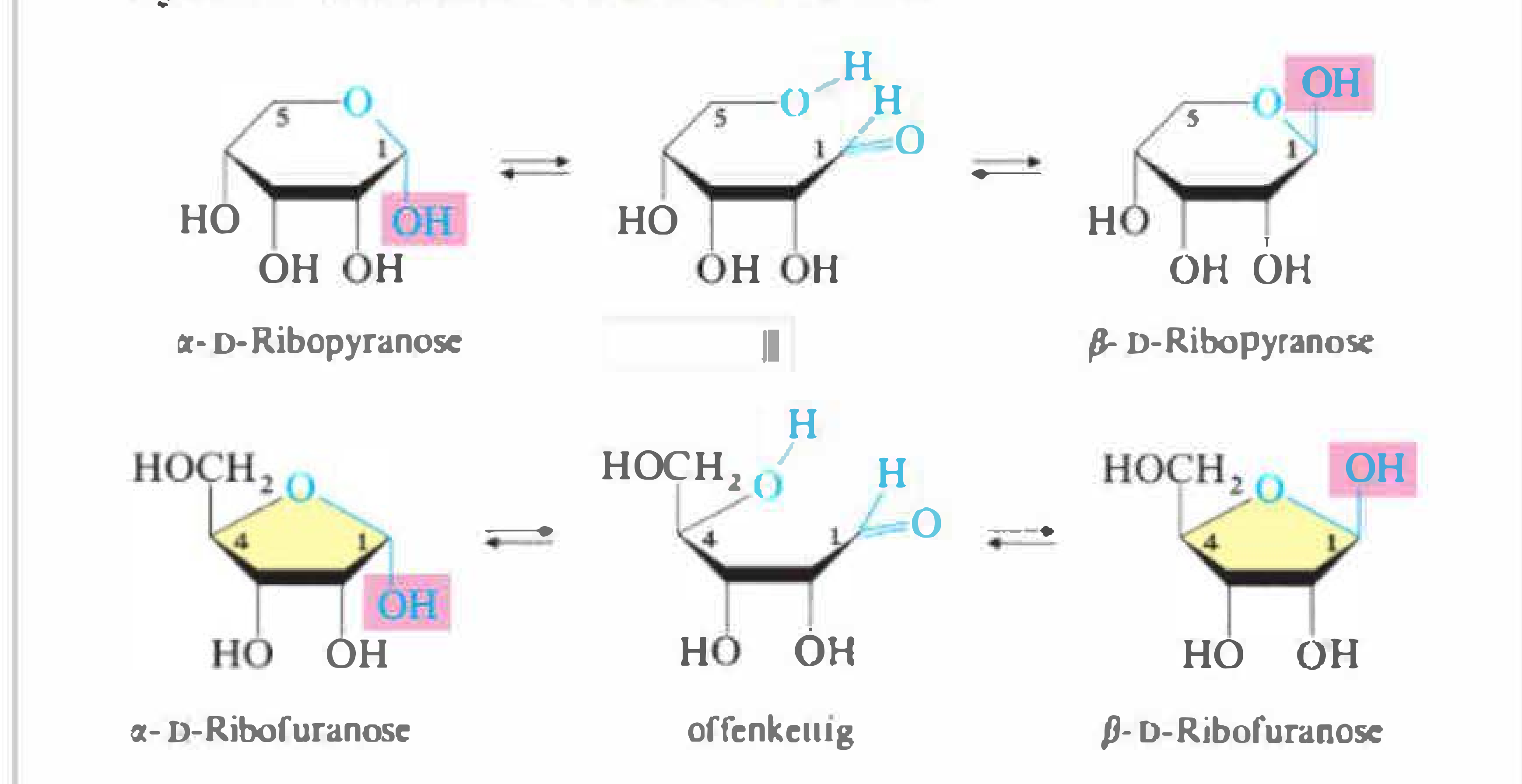
1. Pyranosering zeichnen (O-Atom rechts hinten).
2. CH_2OH-Gruppe an C-5 (links hinten) zeigt nach oben. Dies gilt für alle Zucker der D-Reihe.
3. Von C-5 ausgehend, sind die OH-Gruppen am Ring alternierend nach unten (C-4), oben (C-3), unten (C-2) angeordnet (Floh-Regel).
4. Im β-Anomer weist die OH-Gruppe an C-1 nach oben (in dieselbe Richtung wie die CH_2OH-Gruppe); beim α-Anomer nach unten.

Von D-Mannose und D-Galactose wissen wir, dass sie Epimere der Glucose sind. Wir schreiben die Verbindungen in der Haworth-Formel nebeneinander und lassen an C-1 durch die gewellte Bindung offen, welches der Anomere vorliegt. Am Gleichgewicht sind beide beteiligt.



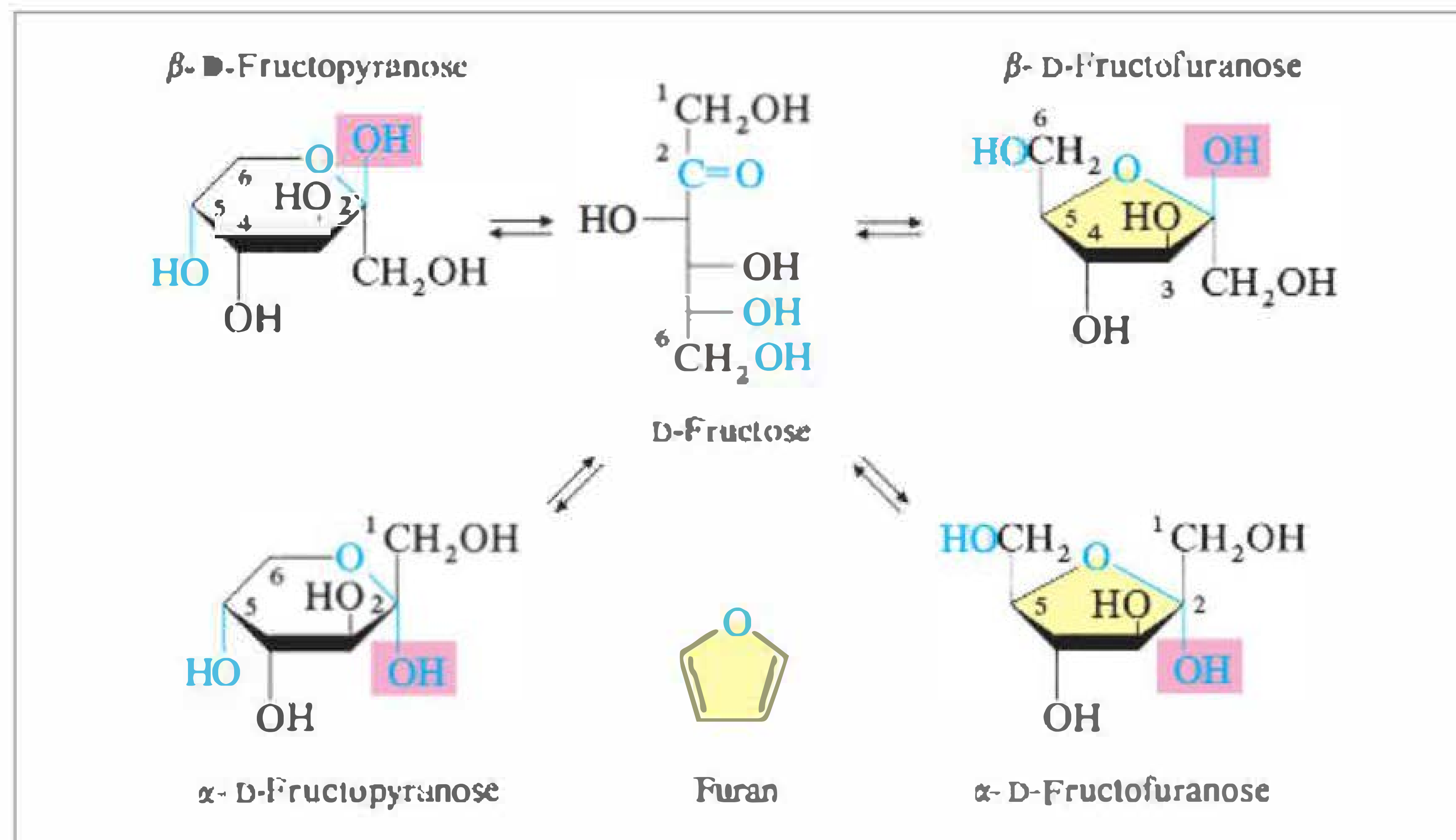
Furanose

Furanosen. Bei der D-Ribose bildet sich ebenfalls der Sechsring (Addition von 5-OH an die CO-Gruppe); in merklicher Menge (20%) addiert sich jedoch auch 4-OH und schließt ein Fünfring-Halbacetal. Der gebildete Heterocyclus leitet sich vom *Furan* ab. Monosaccharide dieser Form heißen Furanosen. Pyranosen, Furanosen und offenkettige Form der *D-Ribose* stehen miteinander im Gleichgewicht.



20

D-Fructose bildet cyclische *Halbacetale* entweder durch Addition von 6-OH *(Pyranosen)* oder von 5-OH *(Furanosen)* an die Ketogruppe. In beiden Fällen entstehen Anomere. Bei den Furanosen hängen zwei CH_2OH-Gruppen am Ring; man muss genau hinschauen, um die C-Atome richtig zu beziffern.

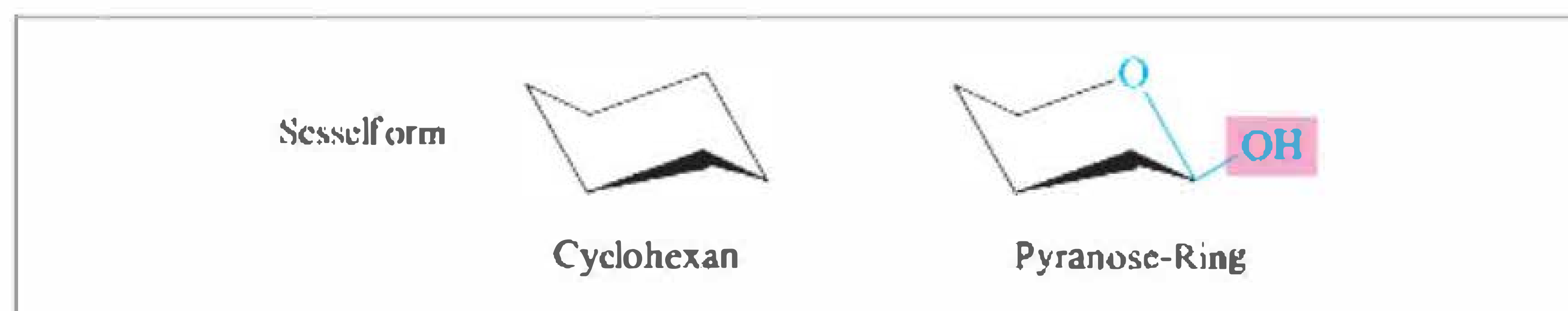


20.2.7 Sesselform-Schreibweise der Pyranosen

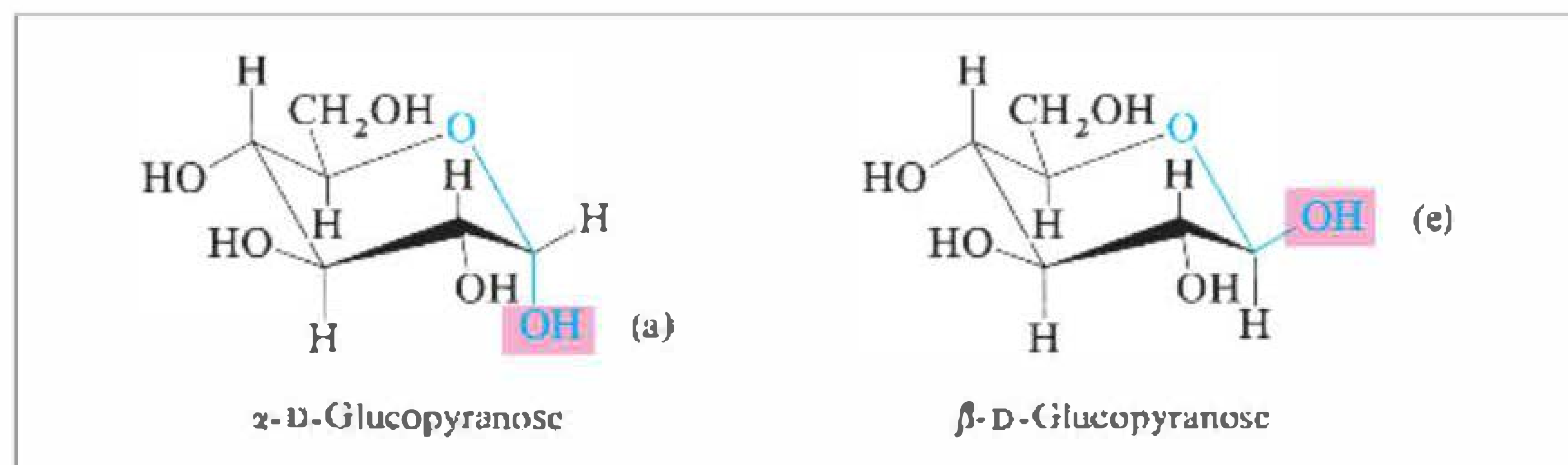
Haworth-Formeln beschreiben Pyranosen nicht vollständig. *Konstitution* und *Konfiguration* lassen sich erkennen, nicht jedoch die Konformation des Sechsringes. Es fehlt somit die Information über die räumliche Anordnung der Substituenten. Diese wird zugänglich, wenn man die Pyranosen in der Sesselform aufschreibt.

Sesselform

Aus Röntgenstrukturdaten geht hervor, dass sich der Sechsring mit dem Sauerstoffatom wie ein Cyclohexanring verhält und in der Regel die energetisch günstigere Sesselform einnimmt (☞ Kap. 11.3).



Der Sessel ist so geklappt, dass möglichst viele Substituenten äquatorial stehen, insbesondere die sperrige CH_2OH-Gruppe an C-5. *β-D-Glucopyranose* weist *nur äquatoriale* (*e*, engl. *equatorial*) Substituenten auf, beim α-Anomer steht die anomere OH-Gruppe an C-1 *axial (a)*.



20

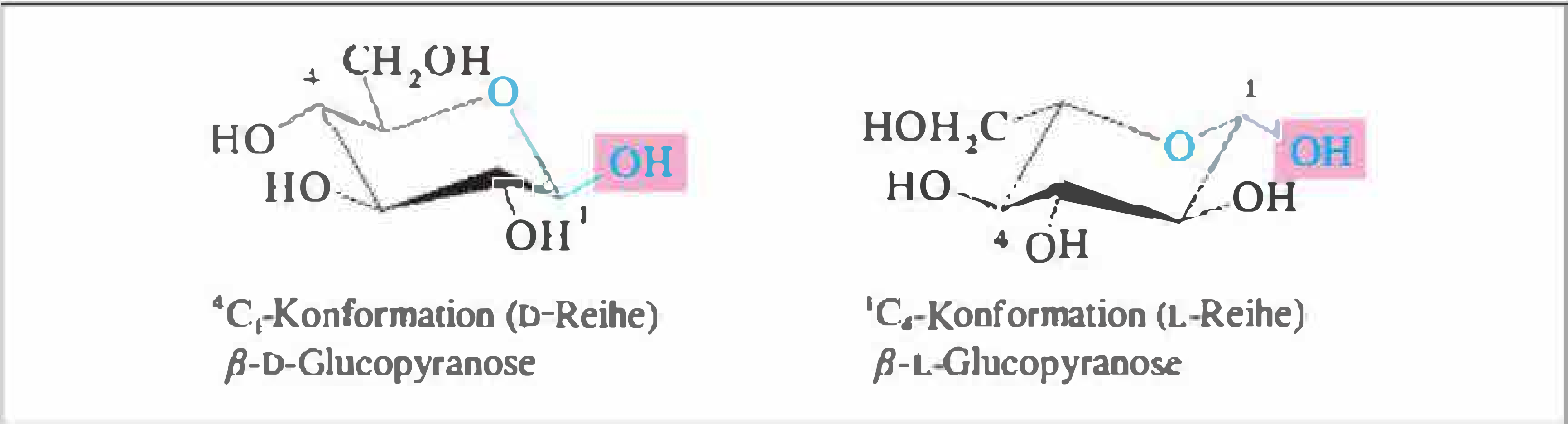
In der Sesselform-Schreibweise der β-D-Glucopyranose erkennt man, dass *alle* Substituenten am Ring äquatorial *(e)* und damit benachbarte OH-Gruppen jeweils *„trans"* zueinander stehen (*e,e*-Anordnung = *trans*). Die Glucose ist damit das energieärmste Molekül aus der Reihe der Aldohexosen, was ein Grund für ihre universelle Rolle in der Natur ist. Für das anomere C-Atom beobachtet man bei anderen Monosacchariden häufig, dass ein axiales OH (α-Form) die Konformation besser stabilisiert als eine äquatoriale OH-Gruppe (β-Form). Dies wird als *anomerer Effekt* bezeichnet.

Für Monosaccharide der D-Reihe gilt:

Anomeres C-Atom	Haworth	Sesselkonformation
α-Stellung	unten	axial *(a)*
β-Stellung	oben	äquatorial *(e)*

$^4C_1$-Konformation

Allgemein wird der Pyranosering so aufzeichnet, dass das Ring-O-Atom rechts hinten steht. Bei den wichtigen Monosacchariden der D-Reihe ist der Pyranose-Sessel dann so geklappt, dass C-4 oben und C-1 unten steht. Diese Konformation wird durch die Abkürzung $^4C_1$ gekennzeichnet. Klappt der Sessel um, liegt die $^1C_4$-Konformation vor. So schreibt man in der Regel die Monosaccharide der L-Reihe. Abgebildet sind β-D- und β-L-Glucopyranose, die zueinander enantiomer sind, d. h., alle Chiralitätszentren sind entgegengesetzt konfiguriert. Die β-Form erkennt man daran, dass die anomere OH-Gruppe auf derselben Seite steht wie die CH_2OH-Gruppe, in der D-Reihe weisen sie nach oben, in der L-Reihe nach unten.

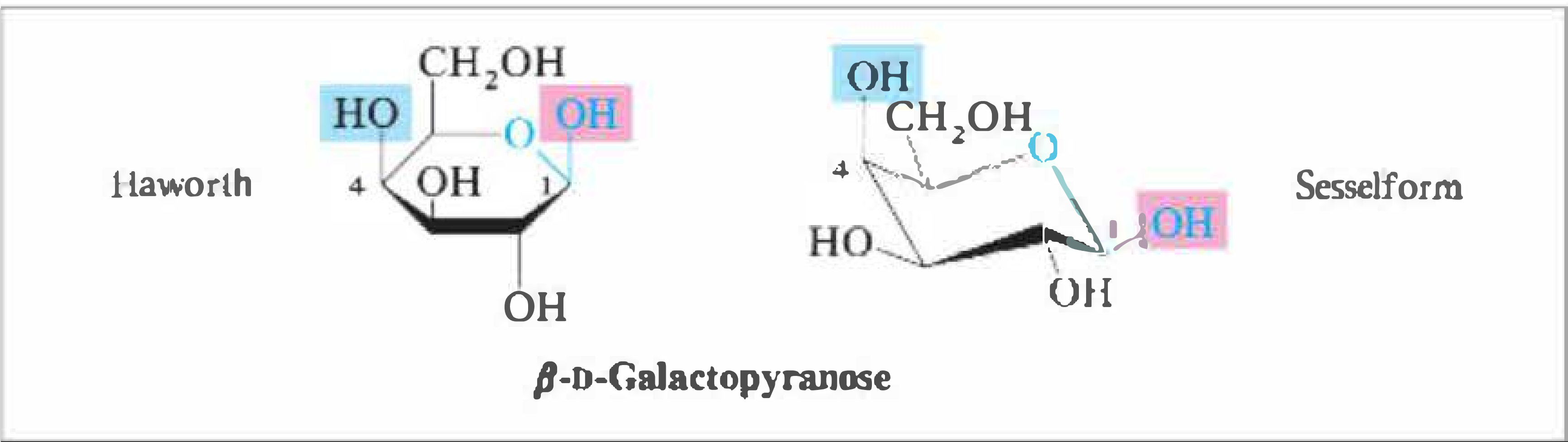


$^4C_1$-Konformation (D-Reihe) β-D-Glucopyranose

$^1C_4$-Konformation (L-Reihe) β-L-Glucopyranose

In den Biochemie-Lehrbüchern kommen sowohl Haworth-Formeln als auch die Sesselform-Schreibweise zur Anwendung. Es bleibt also nichts anderes übrig, als sich mit beiden vertraut zu machen. Sie sollten jedoch wissen, dass die Sesselform-Schreibweise einer *Pyranose* über die Molekülform und die Bindungswinkel sehr viel besser Auskunft gibt. Bei den *Furanosen* dagegen existiert keine sinnvolle Alternative zu den Haworth-Formeln, weil sich die verschiedenen Konformationen des Fünfrings energetisch kaum unterscheiden.

Für *β-D-Galactopyranose* sind nochmals beide Schreibweisen nebeneinander angegeben. Bitte achten Sie auf die axiale Position der OH-Gruppe an C-4, sie ist ein wichtiges Erkennungsmerkmal für dieses Monosaccharid.



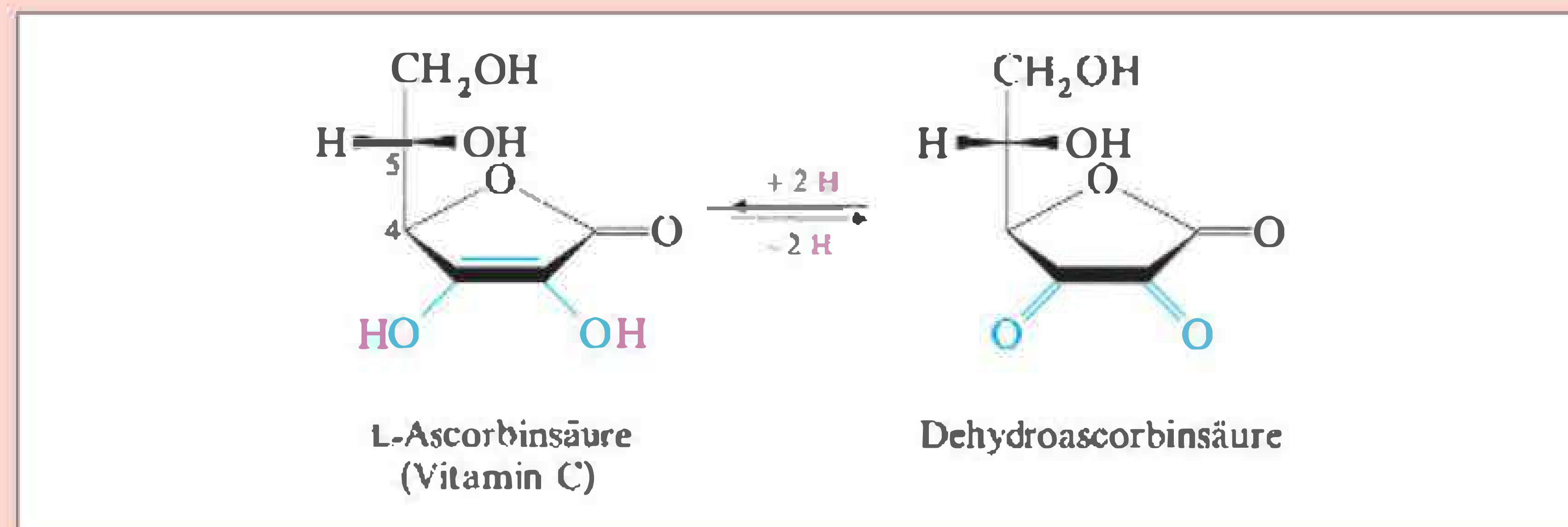
β-D-Galactopyranose

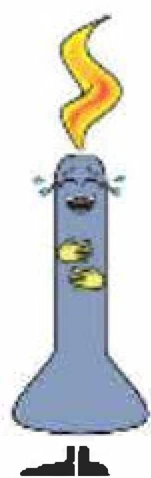
20.2.8 Abgewandelte Monosaccharide



Vitamin C – ein Zuckerderivat

Im Stoffwechsel der Pflanzen gibt es Enzyme, die D-Glucose in **Vitamin** C umwandeln. Beim Menschen fehlt in dieser Reaktionskaskade ein Enzym. Daher muss Vitamin C mit der Nahrung zugeführt werden; es ist für den Menschen essentiell.

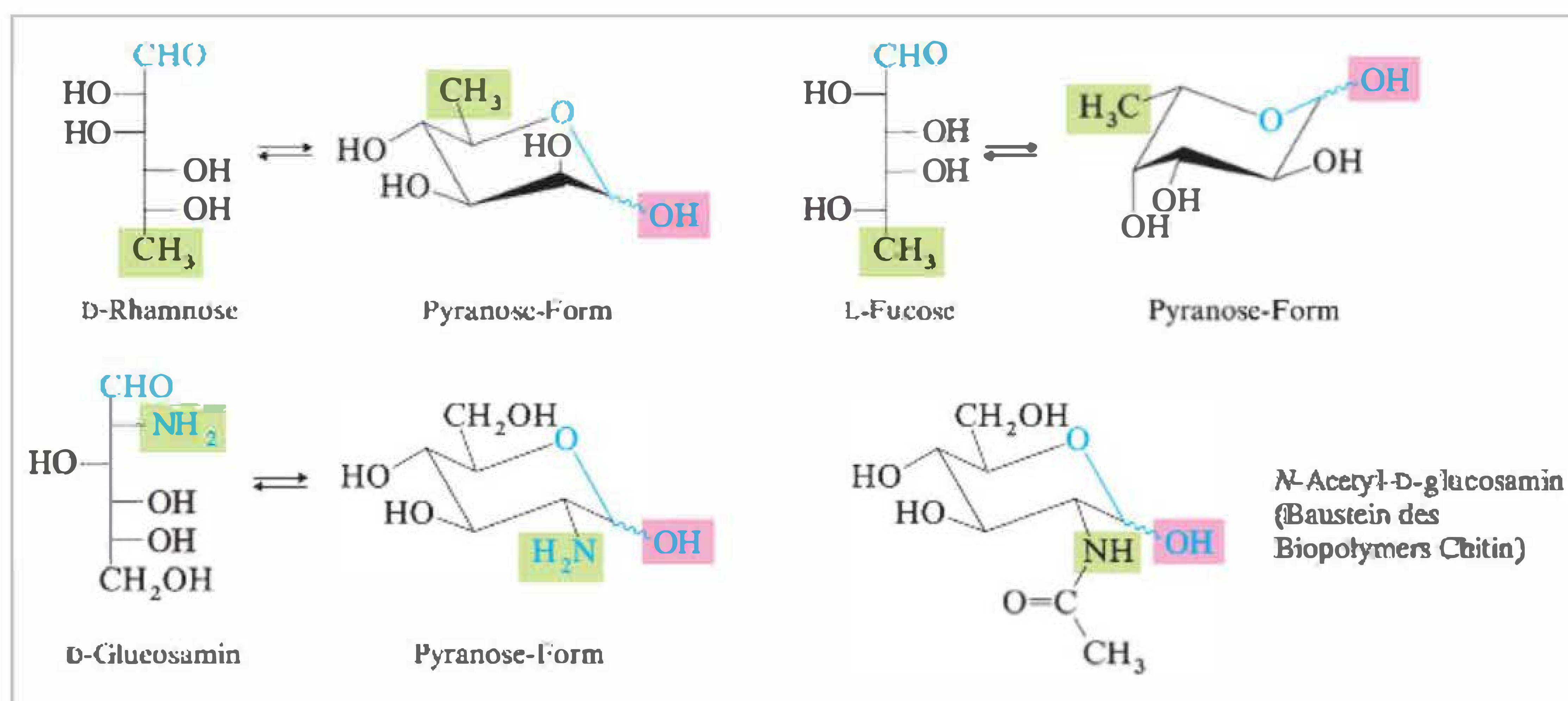




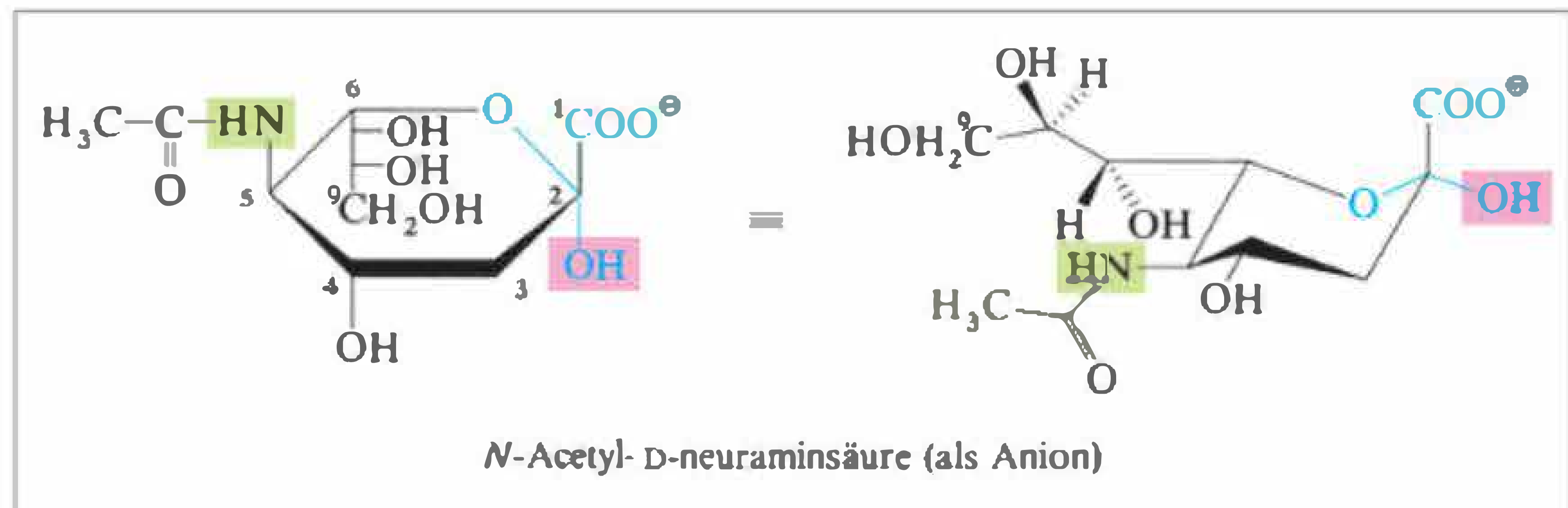
Vitamin C (= L-*Ascorbinsäure*) enthält alle sechs C-Atome der Glucose, jedoch nur noch zwei Chiralitätszentren (C-4 und C-5). Der γ-Lacton-Ring weist eine Endiol-Gruppe auf, die für die *Acidität* ($pK_a = 4{,}2$) und die *reduzierenden Eigenschaften* verantwortlich ist. Bei der milden Oxidation (= Dehydrierung) entsteht *Dehydroascorbinsäure*. Dieser Prozess ist reversibel. Vitamin C ist wasserlöslich und wird beim Kochen durch Hydrolyse des Lactons zerstört.

Die Funktionen von Vitamin C im Stoffwechsel sind nicht alle bekannt. Es ist ein typisches **Antioxidans**, d.h., es fängt insbesondere reaktive **Sauerstoffradikale** (ROS) ab (☞ Kap. 11.4.3), die sich in wässriger Lösung bilden und ungesteuerte Oxidationen oder unerwünschte Mutationen auslösen können. Beim Aufbau des *Kollagens* wird es gezielt benötigt (☞ Kap. 19.2.6). Bei einem Mangel an Vitamin C entsteht Skorbut. Der Tagesbedarf liegt bei 100 mg.

Aus der Vielzahl der Monosaccharide, die in der Natur – häufig in Verbindung mit anderen Bausteinen – vorkommen, sollen die 6-Desoxy-aldohexosen D-Rhamnose und L-Fucose sowie der Aminozucker D-Glucosamin genannt werden. Das *N-Acetylderivat* des D-Glucosamin ist Baustein des strukturbildenden *Chitins*. Das Exoskelett vieler Gliedertiere enthält Chitin, das sehr hart und in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.



Als Baustein von Glykoproteinen (Plasmamembran) und Gangliosiden (Nervenzellen) ist die *N*-Acetyl-D-neuraminsäure (= Sialinsäure) erwähnenswert. Sie enthält neun C-Atome, die durch Zusammenfügen von *N*-Acetyl-D-mannosamin (C-4 bis C-9) und Pyruvat (C-1 bis C-3) entstehen. Kohlenhydratketten, die Sialinsäure enthalten, sind im physiologischen pH-Bereich negativ geladen.



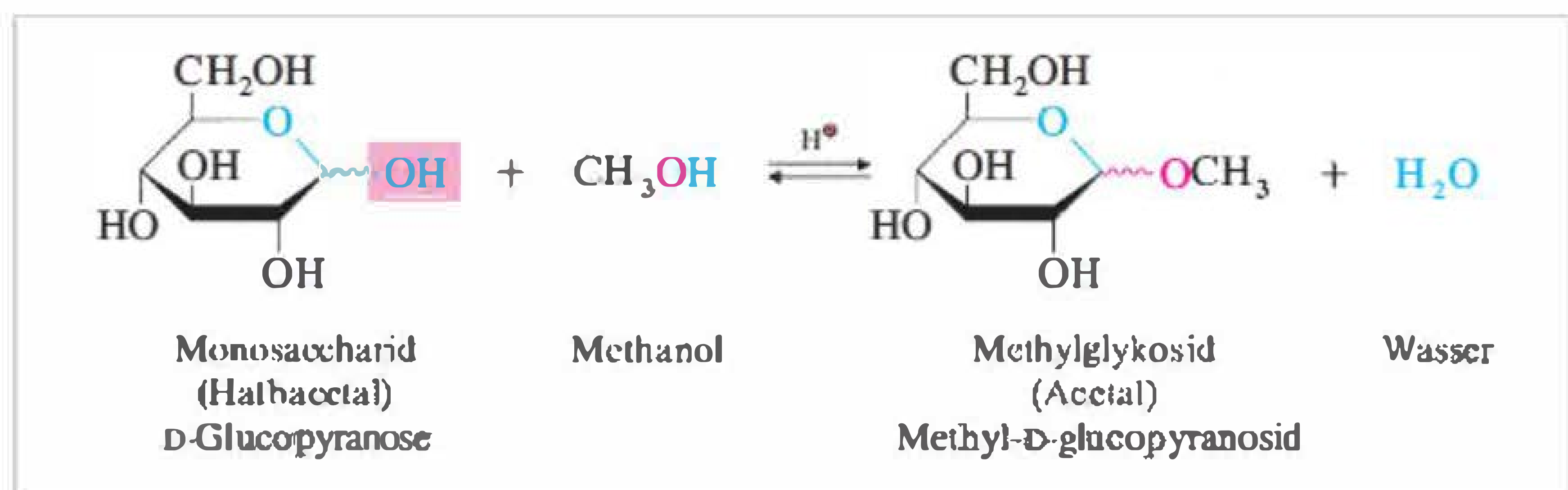
N-Acetyl-D-neuraminsäure (als Anion)

Die **Strukturvarianz** *der Monosaccharide*, und damit der Kohlenhydrate, ist im niedermolekularen Bereich viel weitgehender als bei den Aminosäuren (Peptiden) und Fettsäuren (Lipiden). Variiert werden die funktionellen Gruppen und die Konfiguration der Chiralitätszentren. Allein von den Aldohexosen gibt es unter Einbeziehung der Pyranosen und Furanosen der D- und L-Reihe schon 64 Isomere, von einer einfachen Aminosäure hingegen nur zwei (D/L).

20.2.9 Glykoside

Glykosid

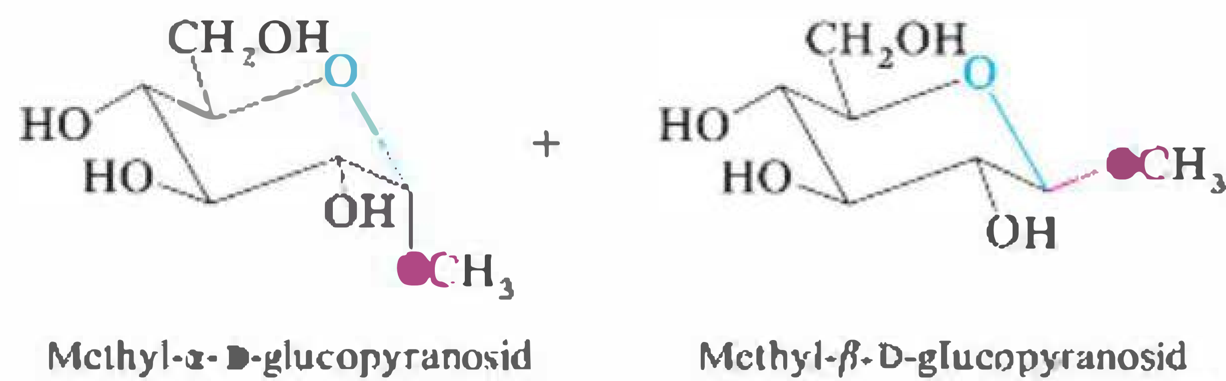
Wie die Halbacetale von Aldehyden und Ketonen (☞ Kap. 14.5) können auch die cyclischen Halbacetale der Monosaccharide (Pyranosen oder Furanosen) mit Alkoholen zu den *Acetalen* weiterreagieren. Man nennt die Acetale der Monosaccharide Glykoside (genauer: *O*-Glykoside). Bei der Bildung der Glykoside wird Wasser frei, man arbeitet daher bei ihrer Darstellung unter wasserfreien Bedingungen und benötigt eine starke Säure als Katalysator. Mit Methanol und einer Spur konzentrierter Schwefelsäure erhält man *Methylglykoside*. Diese Reaktion ist reversibel, d. h., Glykoside lassen sich mit wässriger Säure zu Monosaccharid und Alkoholkomponente hydrolysieren.



glykosidische Bindung

! Die Bindung vom Sauerstoffatom eines Alkohols oder Phenols zum anomeren C-Atom eines Monosaccharids heißt glykosidische **Bindung**. Sie ist in den Formeln in Magenta markiert.

Von der D-Glucose ausgehend, entstehen die anomeren *Methyl-D-glucopyranoside. Glucoside* sind also die Glykoside der Glucose. Der Anteil der Anomeren im Reaktionsgemisch entspricht nicht dem Anteil der Anomere bei der D-Glucose selbst. Das α-Methylglucosid bildet sich wegen des anomeren Effektes bevorzugt.



Eigenschaften. *Glykoside* unterscheiden sich deutlich von den freien Monosacchariden. Es stellt sich in wässriger Lösung *kein* Anomeren-Gleichgewicbt mehr ein, da es keinen Aldehydanteil mehr gibt. Glykoside reagieren daher nicht mehr mit Febling-Lösung oder Tollens-Reagenz. Sie sind nichtreduzierend.

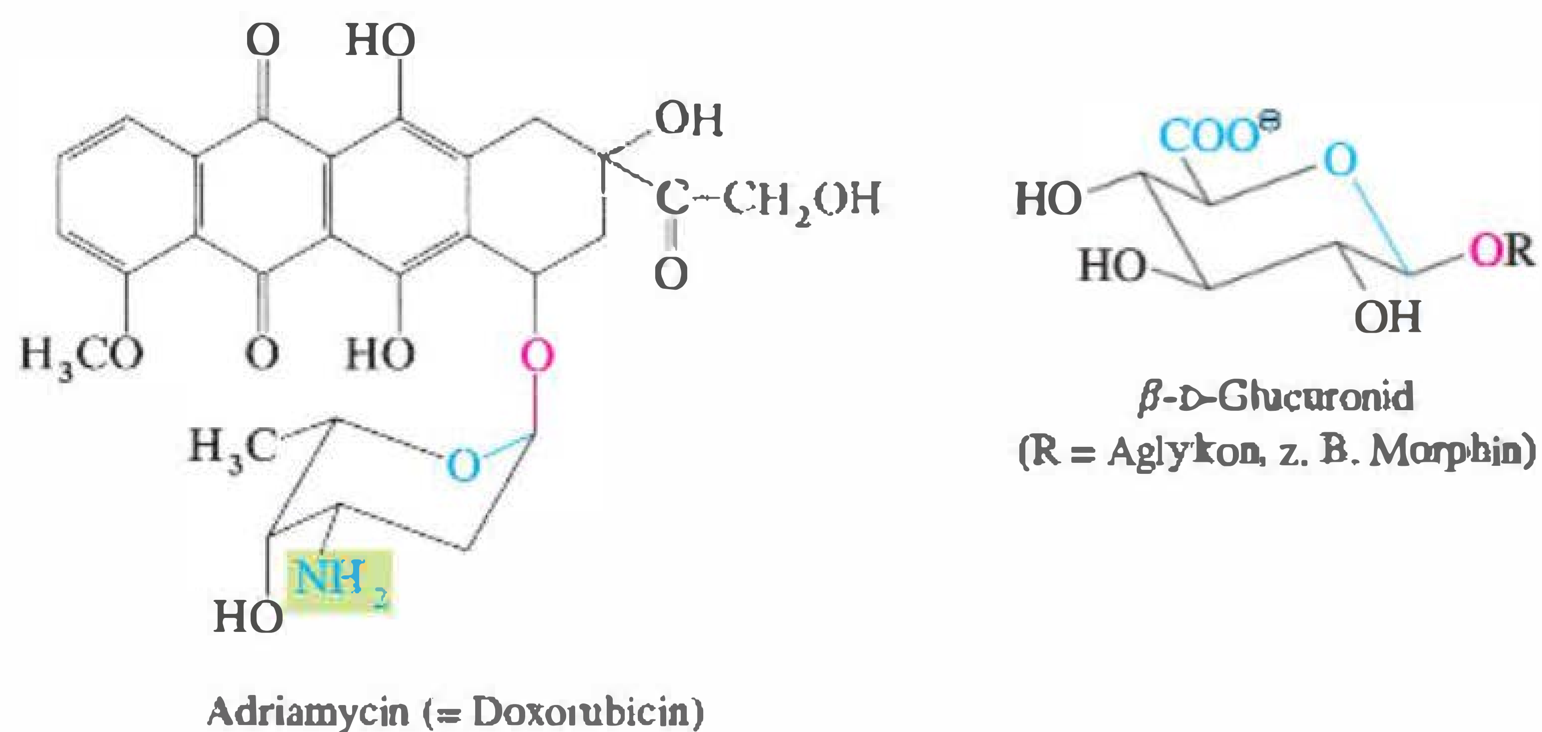
Glykokonjugate

Aglykon

Vorkommen. Glykoside verschiedener Monosaccharide sind in der Natur weit verbreitet und werden häufig gebildet, um einen Alkohol oder ein Phenol wasserlöslich zu machen (Glykokonjugate). Insbesondere bei den sekundären Metaboliten aus Pflanzen und Mikroorganismen kann man dies beobachten. Ist die Alkoholkomponente ein größeres Molekül, bezeichnet man diese als Aglykon. Ein Glykosid der genannten Art ist z. B. das von Mikroorganismen produzierte *Adriamycin*, das in der Krebstherapie Anwendung findet. Es enthält als Aglykon ein Anthrachinonsystem, das mit dem Aminozucker L-Daunosamin in α-glykosidischer Bindung verknüpft ist.

Glucoronide

Für die biliäre oder renale Ausscheidung von Arzneimitteln bilden sich häufig Glykoside der Glucuronsäure (☞ Kap. 20.2.5). In einer sog. *Glucuronidierungs-Reaktionen* wird z. B. Morphin (☞ Kap. 18, Aufgabe 12) an der phenolischen OH-Gruppe enzymatisch in das pharmakologisch inaktive Morphin-3-glucuronid umgewandelt und ausgeschieden. Glucoronide sind besser wasserlöslich als Glucoside.

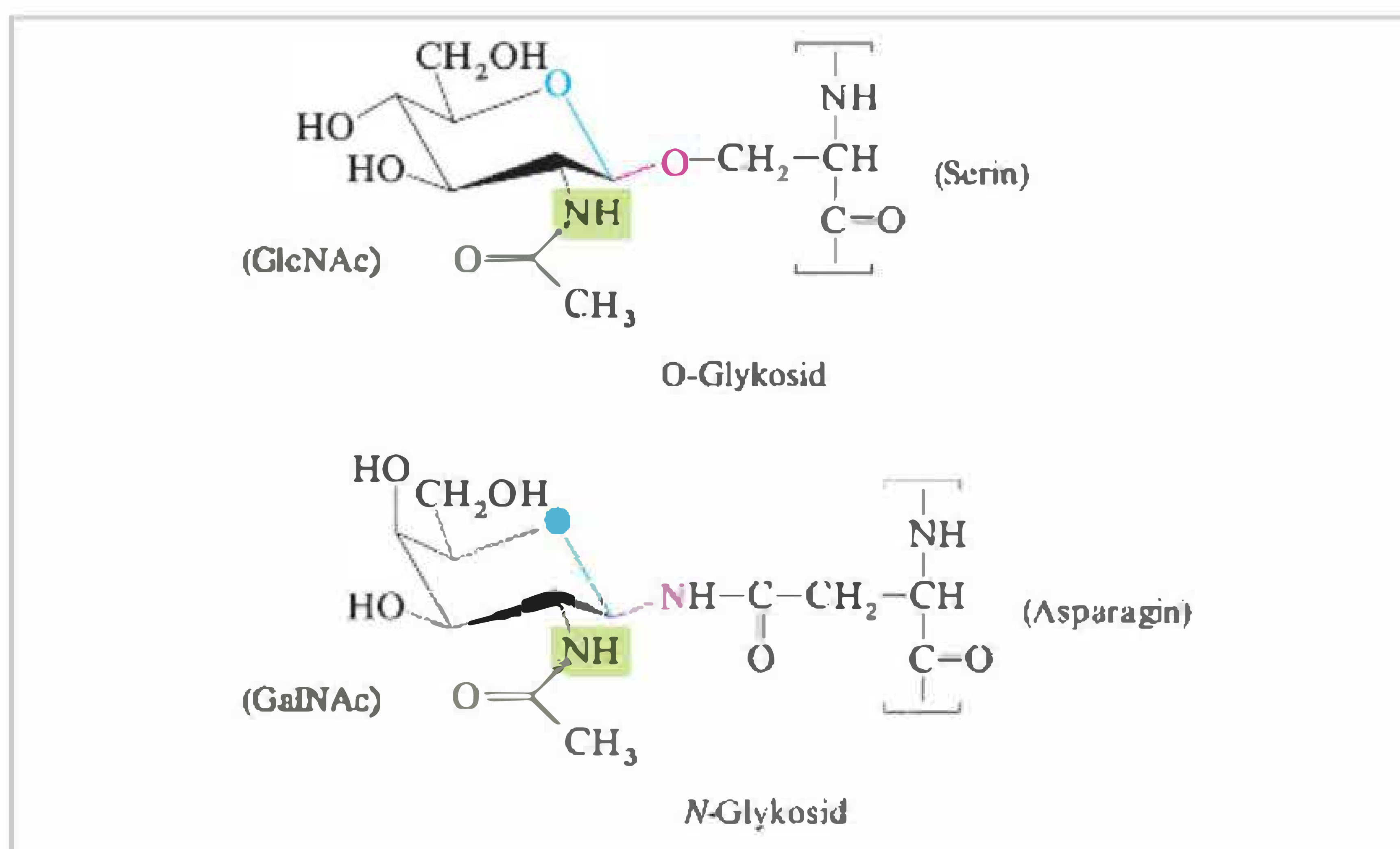


***N*-Glykosid**

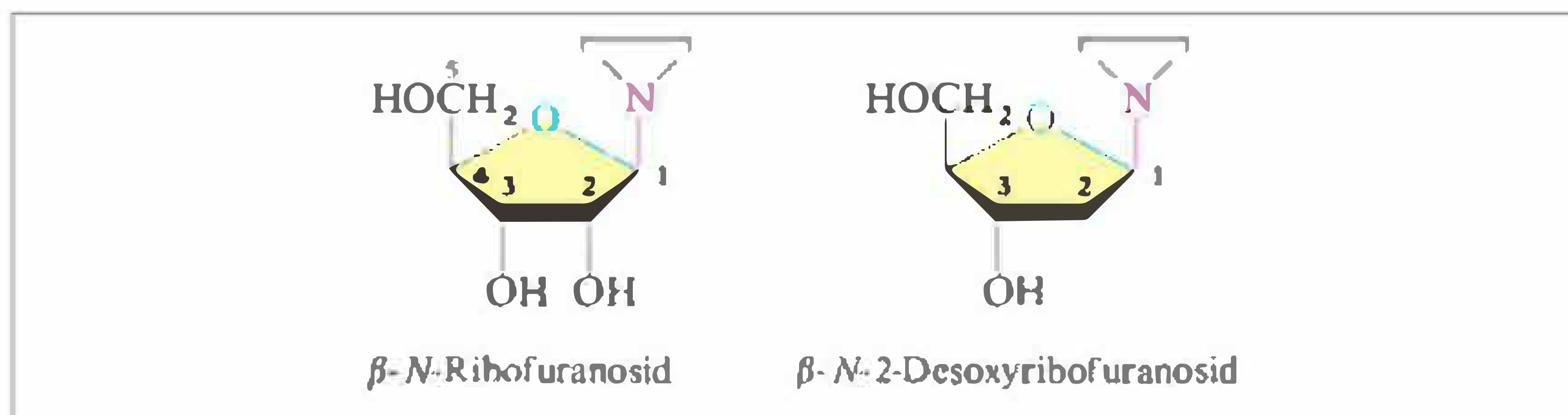
***N*-Glykoside.** Monosaccharide können auch über Stickstoffatome glykosidisch gebunden sein. In Analogie zu den *O*-Glykosiden spricht man dann von *N*-Glykosiden, für die Kennzeichnung der Anomere gelten die oben besprochenen Regeln.

Im ersten Beispiel ist die Aminosäure *Serin* als Bestandteil einer Peptidkette β-*O*-glykosidisch mit *N-Acetyl-glucosamin* (GlcNAc) verbunden, im zweiten Beispiel hängt *N*-Acetylgalactosamin (GalNAc) β-*N*-glykosidisch am amidischen Stickstoffatom der Aminosäure *Asparagin*. Beide Strukturelemente kommen in Glykoproteinen vor.

O-Glykosid



Bei den Bausteinen der Nucleinsäuren, den *Nucleosiden*, findet man, dass die Pentosen D-Ribose (in RNA) und 2-Desoxy-D-ribose (in DNA) als Furanoside mit den Nucleinbasen *β-N*-glykosidisch verbunden sind (☛ Kap. 21.4).



Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Formeln, Gleichungen oder Beispiele angeben können:
Kohlenhydrat – Monosaccharid – Pentose – Hexose – Aldose – Ketose – D-Reihe – Epimere – Zuckersäuren – Zuckeralkohole – cyclisches Halhacetal – Pyranose – Furanose – Haworth-Formel – Anomere – α-/β-Form – $^4C_1$-Konformation – Glykosid/Glucosid – glykosidische Bindung – Aglykon – *O*-Glykosid – *N*-Glykosid.

20

Aufgaben

1. Schreiben Sie die *D-Glucose* in der offenkettigen Form (Fischer-Projektion), als α- und β-Pyranose mit Haworth-Formeln und in der Sesselform aus dem Kopf auf. Üben Sie es so lange, bis Sie es wirklich können!
2. Warum ist D-Glucose die in der Natur am häufigsten vorkommende Aldohexose?
3. Welche Formel (offenkettig) hat *L-Glucose*?
4. Sind *D-Mannose* und *D-Galactose* Epimere?
5. Sind α-D-Ribopyranose und β-D-Ribopyranose Anomere?
6. Welche Formeln haben *α-D-Mannopyranose* und *β-D-Galactopyranose* (Haworth- und Sesselform-Schreibweisen)? Reduzieren sie Fehling-Lösung?
7. Vitamin C wirkt reduzierend. Warum?
8. Schreiben Sie das Monoanion der *L-Ascorbinsäure* auf! Ist die negative Ladung mesomeriestabilisiert?
9. Wie kann man experimentell eine *glykosidische Bindung* von einer Etherbindung unterscheiden?
10. Welche Formel hat das *Methyl-β-D-fructofuranosid*? Reagiert es mit Tollens-Reagenz?

11. Sie sollen *D-Fructose* an der Ketogruppe reduzieren. Welche Produkte erwarten Sie?
12. Was müssen Sie tun, um einen lipophilen Alkohol (z. B. Cholesterin, ☛ Kap. 13.1.4) wasserlöslich zu machen?
13. Das Zytostatikum *Adriamycin* darf nicht oral verabreicht werden. Was passiert, wenn es mit wässriger Säure (Magensaft) in Berührung kommt?
14. Was sind *Glucuronide*? Setzen Sie aus den Angaben im Text (S. 391) die Formel von Morphin-3-glucuronid zusammen!

20.3 Disaccharide

20.3.1 Allgemeines

Disaccharid

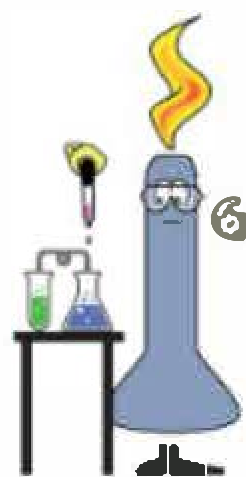
Monosaccbaride bilden mit Alkoholen unter Wasserabspaltung Glykoside. Ist der Alkohol selbst ein Monosaccharid, führt die Kondensation zu einem Disaccharid. Da ein Monosaccharid in der Halbacetalform zwei Arten von OH-Gruppen aufweist, einerseits die alkoholiscben und andererseits eine anomere, sind zwei Typen von Disacchariden möglich. Beide Arten kommen in der Natur vor.

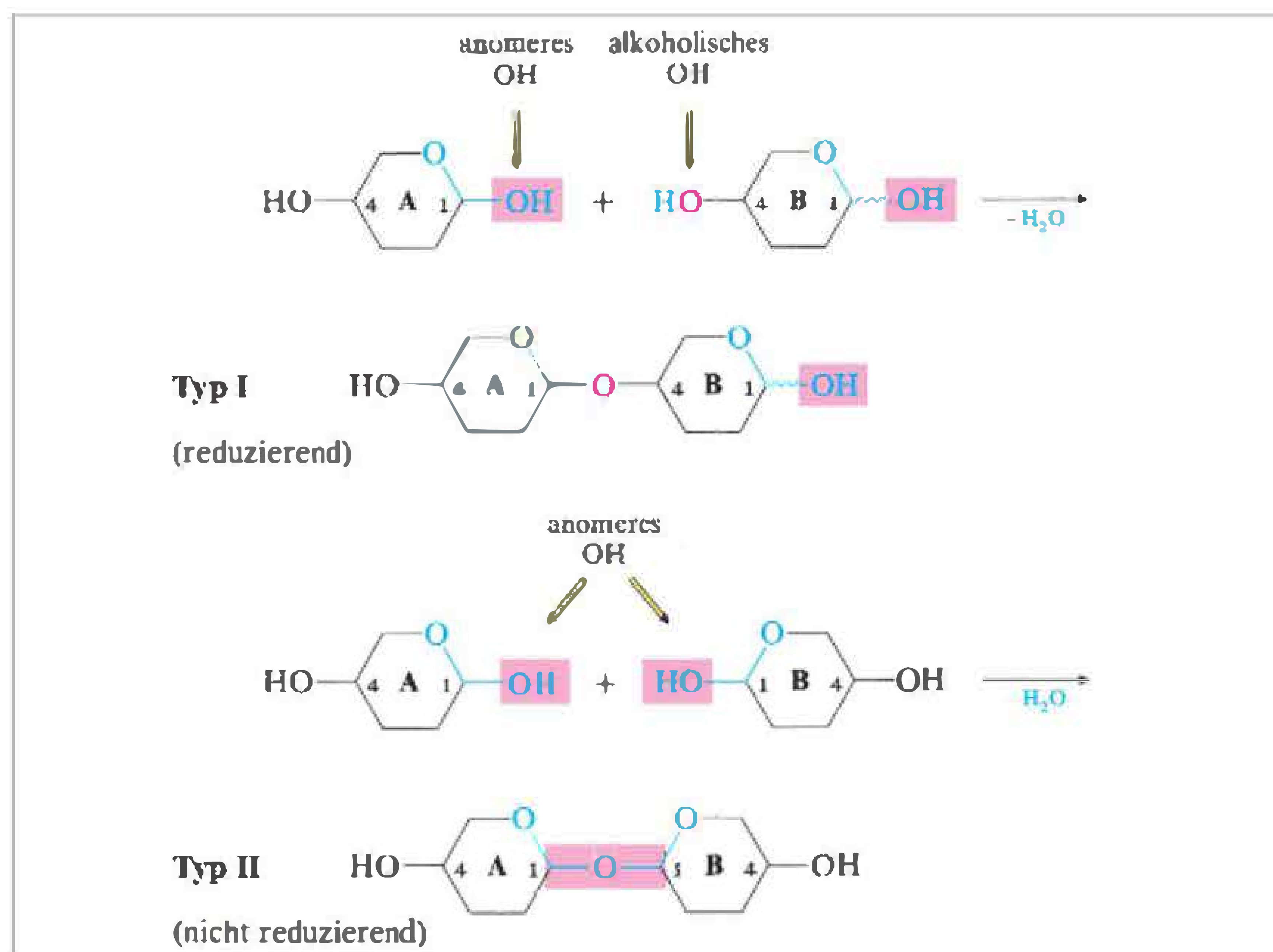
1,4-Verknüpfung
reduzierend

Typ I: Die Aldose A reagiert als Pyranose am anomeren C-Atom (C-1) mit einer der alkoholischen Gruppen des Moleküls B, z.B. der sekundären OH-Gruppe an C-4. Das Disaccharid ist 1,4-verknüpft und enthält den Baustein A als Acetal, während B ein Halbacetal bleibt. Somit hat dieses Disaccharid reduzierende Eigenschaften.

1,1-Verknüpfung
nichtreduzierend

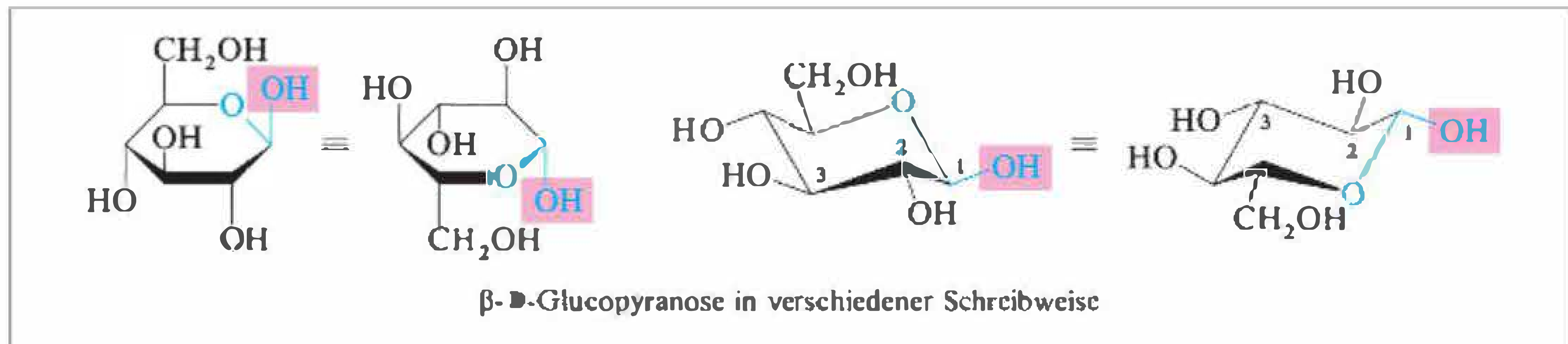
Typ II: Zwei Aldosen reagieren aus der Pyranose-Form heraus an den anomeren OH-Gruppen an C-1 miteinander (1,1-Verknüpfung). Im Disaccharid sind die anomeren C-Atome beider Bausteine über eine Glykosidbindung verbunden. Die ehemaligen Monosaccharide A und B werden beide zu Acetalen. Dieses Disaccharid gleicht damit in seinen Eigenschaften den o. g. Methylglykosiden, d. h., es ist nichtreduzierend. Erst durch säurekatalysierte Hydrolyse werden die Monosaccharide wieder freigesetzt, die reduzierende Eigenschaften haben.





> **!** Disaccharide vom **Typ I** (reduzierend) sind *Maltose, Cellobiose, Lactose, Isomaltose*.
> Disaccharide vom **Typ II** (nicht reduzierend) sind *Saccharose, Trehalose*.

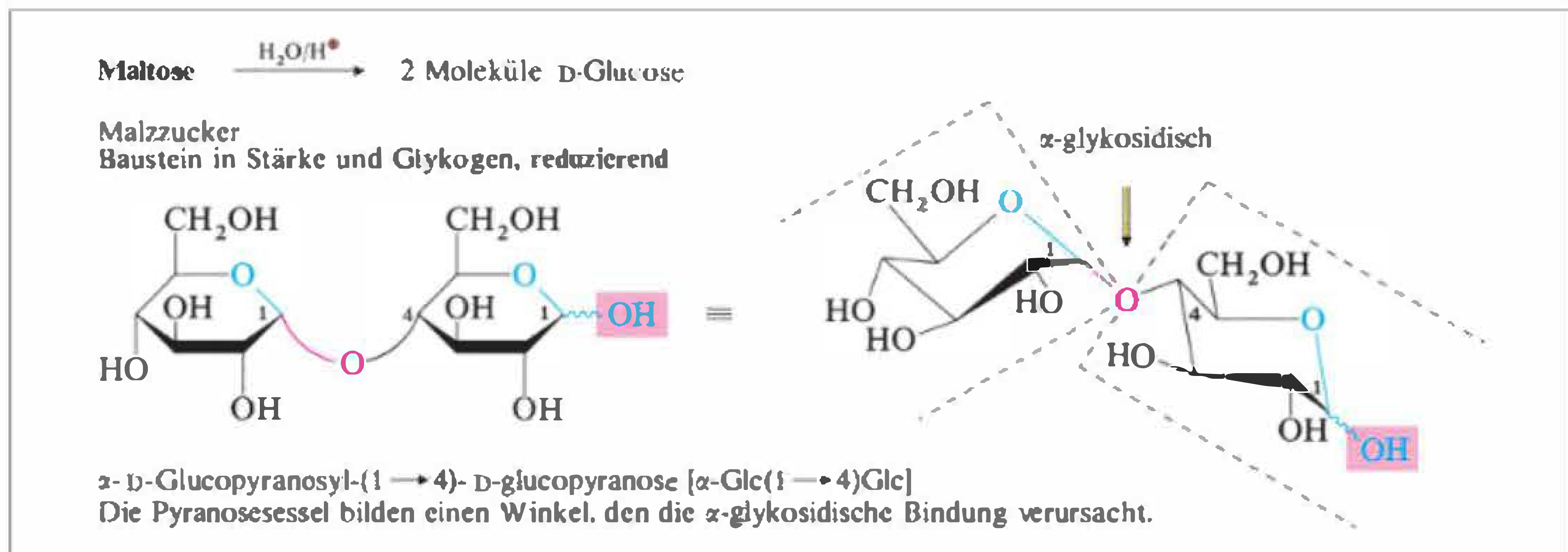
Für die Molekülform und Eigenschaften der Disaccharide spielt es eine große Rolle, ob α-oder β-glykosidische Bindungen vorliegen. Bei der Darstellung der Struktur führen die Haworth-Formeln zu sehr skurrilen Formen der Glykosidbindung. Die Sesselform-Schreibweise spiegelt die Realität in jedem Fall besser wieder. Für beide Arten der Darstellung ist es jedoch erforderlich, einzelne Ringe aus der gewohnten Anordnung herauszudrehen, damit die C-Atome, die über die Glykosidbindung verknüpft werden, auch räumlich richtig liegen.



β-D-Glucopyranose in verschiedener Schreibweise

20.3.2 Beispiele wichtiger Disaccharide

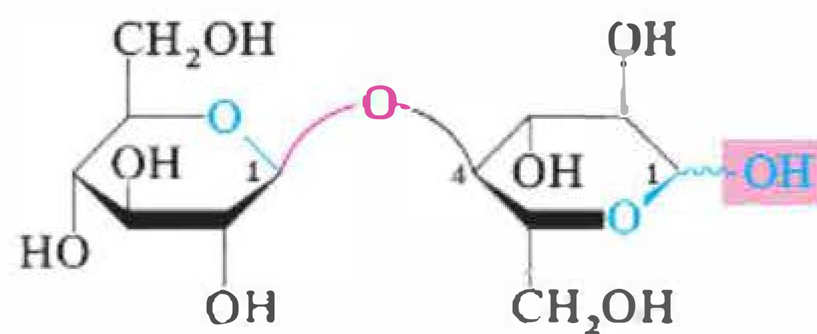
Bei den nachfolgenden Disacchariden sind verschiedene Formelbilder nebeneinander angegeben, damit Sie sich in den Biochemie-Büchern besser zurechtfinden. Ferner werden die bei der säurekatalysierten *Hydrolyse* entstehenden Monosaccharide genannt, und Sie finden Synonyma der jeweiligen Verbindung, Angaben zu ihrer Herkunft und Informationen darüber, ob das jeweilige Disaccharid reduzierende Eigenschaften besitzt. Außerdem finden Sie die systematische Bezeichnung der Disaccharide einmal ausgeschrieben und in abgekürzter Form (in eckigen Klammern).

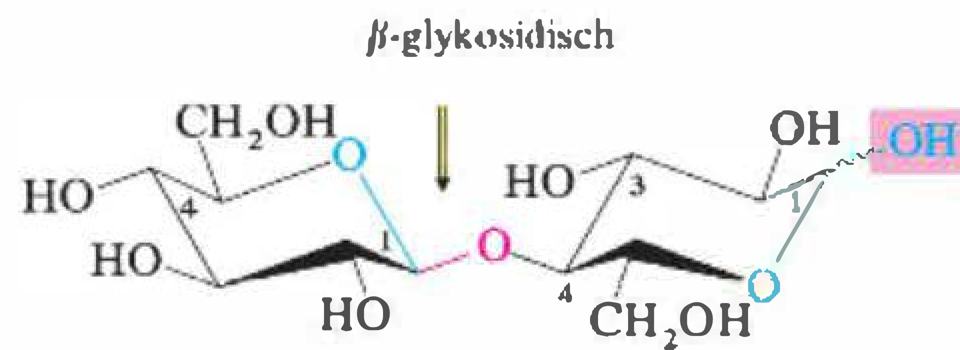


α-D-Glucopyranosyl-(1 → 4)-D-glucopyranose [α-Glc(1 → 4)Glc]
Die Pyranosesessel bilden einen Winkel, den die α-glykosidische Bindung verursacht.



Baustein der Cellulose, **reduzierend**

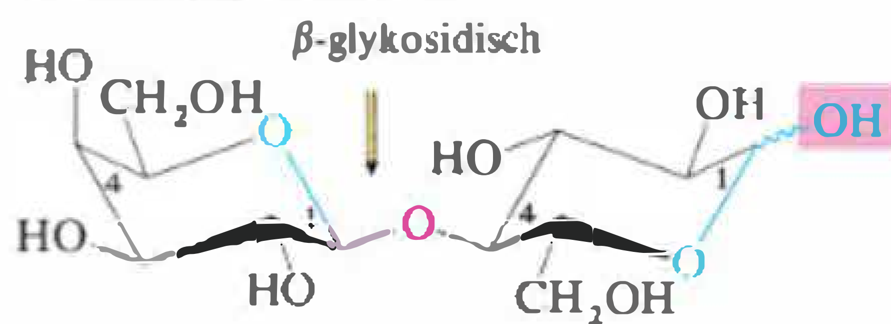




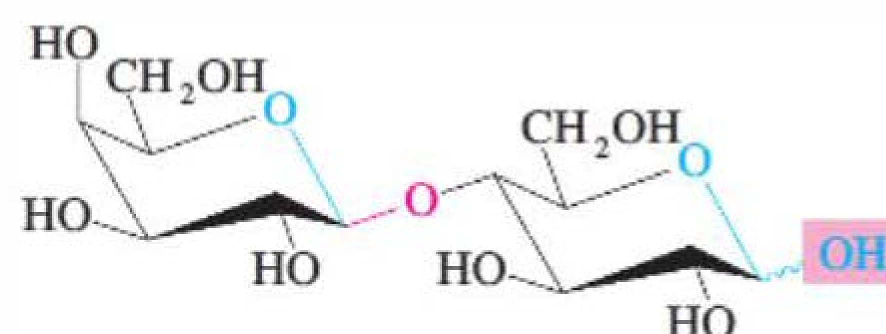
β-D-Glucopyranosyl-(1 ⟶ 4)-D-glucopyranose [β-Glc(1 ⟶ 4)Glc]
Die Pyranosesessel liegen in einer Ebene. Das Molekül ist gestreckt gebaut.



Milchzucker, **reduzierend**



alternativ:



β-D-Galactopyranosyl-(1 ⟶ 4)-D-glucopyranose
[β-Gal(1 ⟶ 4)Glc]

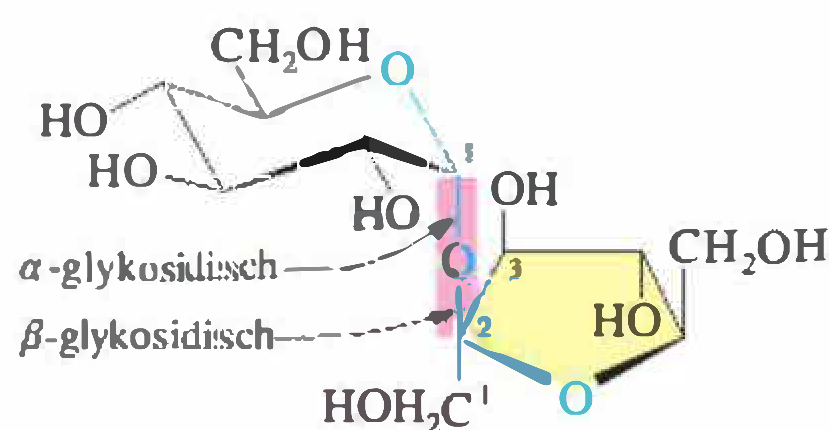
Die Saccharose ist der allen bekannte *Haushaltszucker*, den man aus Zuckerrohr oder Zuckerrüben gewinnt und der in der Pflanzenwelt weit verbreitet ist. Saccharose ist ein Typ-II-Disaccharid, d.h. *nichtreduzierend*. Der hohe Pro-Kopf-Verbrauch an Saccharose (35 – 40 kg pro Jahr) in den Industrieländern wird als ein Grund für das Auftreten von *Zivilisationskrankheiten* angesehen. Saccharose ist eines der wenigen Nahrungsmittel, das große Kristalle bildet und durch Kristallisation gereinigt in den Handel kommt. Es ist somit eine interessante Frage, ob Saccharose durch den Kristallisationsprozess entscheidende Qualitäten als Lebensmittel einbüßt und nur noch Energielieferant bzw. Genussmittel ist.

Invertzucker

Beim Behandeln von Rohrzuckerlösungen mit dem Enzym *Invertase* entsteht der sog. **Invertzucker**, ein 1:1-Gemisch aus D-Glucose und D-Fructose. Bei dieser enzymatischen Hydrolyse der Glykosidbindung ändert der Drehwert der Lösung sein Vorzeichen (von + nach –), daher rührt der Name. Invertzucker ist im Honig enthalten.



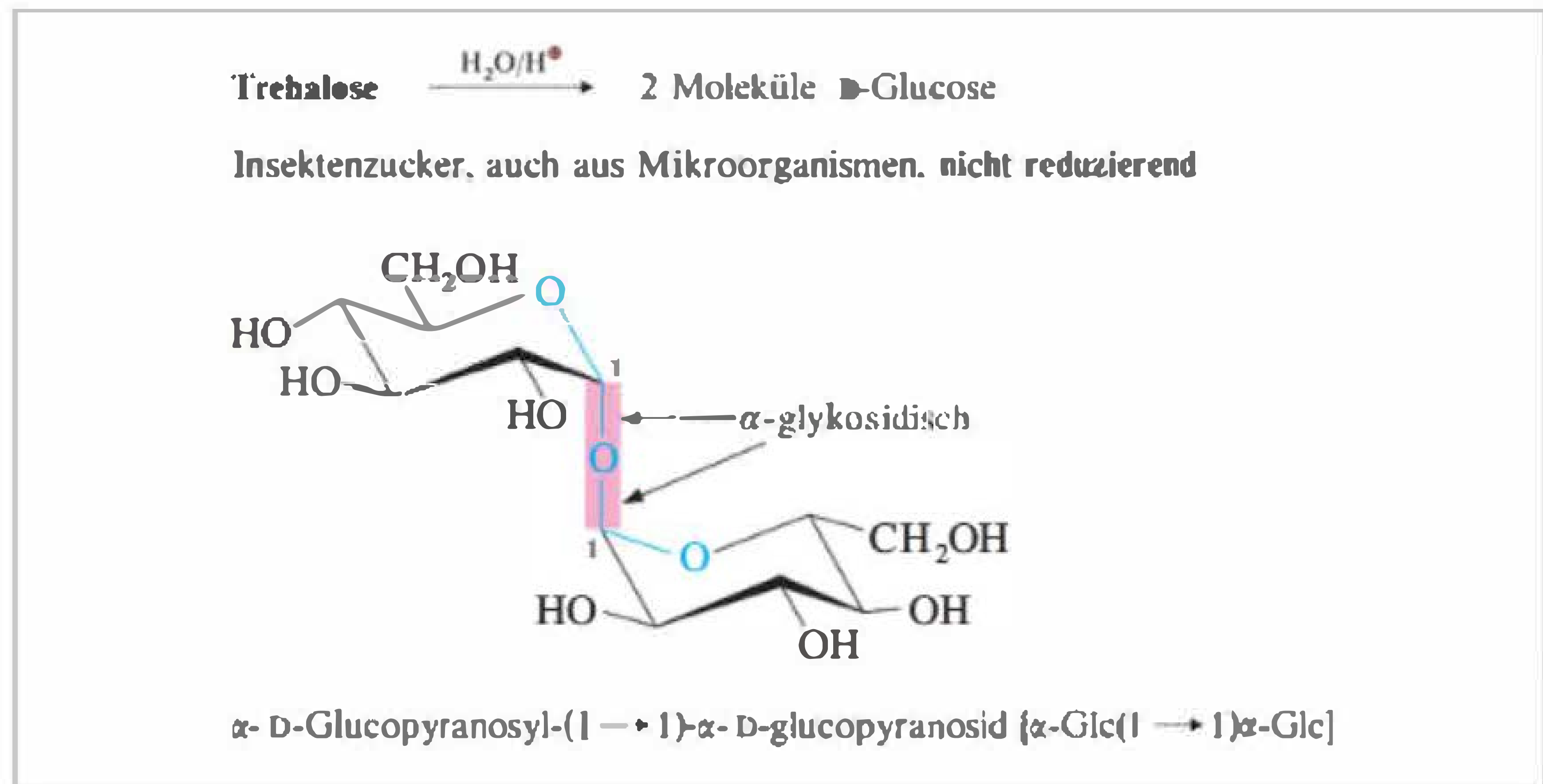
Rohrzucker
Rübenzucker
Sucrose, **nicht reduzierend**

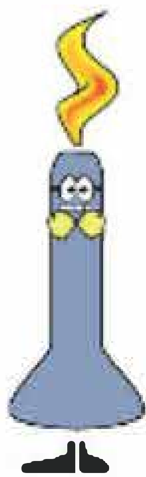


α-D-Glucopyranosyl-(1 ⟶ 2)β-D-fructofuranosid [α-Glc(1 ⟶ 2)β-Fru]

20

Das Typ-II-Disaccharid Trehalose ist in Pilzen, Hefen und der Hämolymphe von Insekten enthalten. Die Trehalose wird in der Biotechnologie zum Schutz von Zellen bei der Kryokonservierung verwendet. Das Enzym *Trehalase* kann die 1,1-glykosidische Bindung spalten, es entstehen wie bei der säurekatalysierten Hydrolyse zwei Moleküle D-Glucose.







Karies und Saccharose

Wenn die Zähne fortschreitend unter Bildung von Löchern zerfallen, spricht man von Karies *(Zahnfäule)*. Verantwortlich dafür sind Speichelbakterien (z.B. *Streptococcus mutans*), die auf den Zähnen Beläge (Plaques) bilden und durch die Ausscheidung von Milchsäure eine Entkalkung der Zahnsubstanz herbeiführen. Bei der Belagbildung spielen *Dextrane* (Polysaccharid aus D-Glucose-Bausteinen) eine Rolle, die von den Bakterien ebenso wie die Milchsäure aus *Saccharose* gebildet werden. Mit Hilfe des Dextrans haften die Bakterien am Zahn. Zuckerkonsum fördert Karies. Vorbeugende Maßnahmen zielen auf eine Hemmung der Belagbildung durch die Verwendung von Zuckeraustauschstoffen (z. B. D-Xylit) und eine gesunde Mineralisation der Zähne.



Lactoseintoleranz und Galaktosämie

Bei Säuglingen wird Lactose *(= Milchzucker)* durch das im Darm verfügbare *Enzym β-Galactosidase (= Lactase)* in die Monosaccharide gespalten. Die gebildete Galactose wird enzymatisch durch eine *Epimerase* in Glucose umgewandelt und im Stoffwechsel genutzt. Störungen in diesem Verwertungsablauf führen zu zwei Krankheitsbildern:

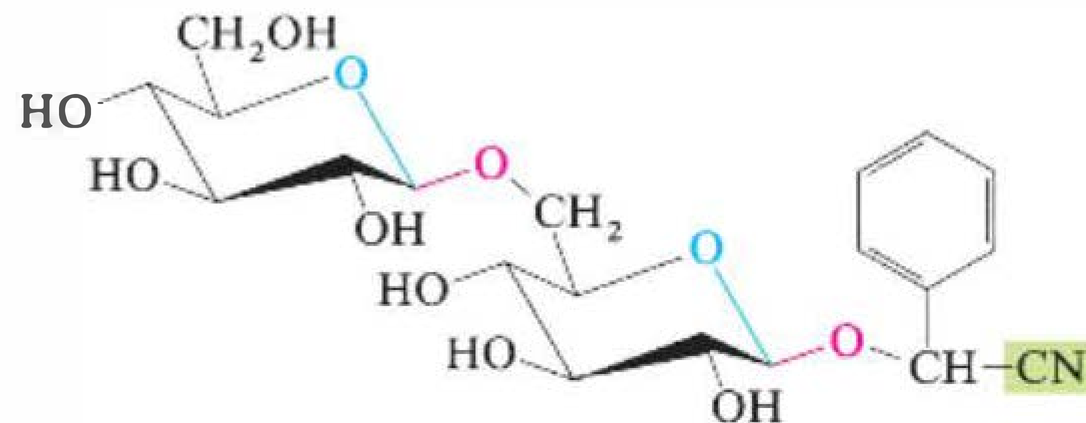
1. Beim heranwachsenden Menschen kann die Bereitstellung von *β-Galactosidase* verloren gehen. Wird Lactose mit der Nahrung aufgenommen, gelangt sie unverändert bis in den Dickdarm und wird auf ihrem Weg von den Darmbakterien unter starker Gas- und Säurebildung verstoffwechselt. Dies führt zu Verdauungsstörungen, die man als Lactoseintoleranz bezeichnet.
2. Fehlt die *Epimerase*, die Galactose in Glucose umwandelt, führt dies zu einem Anstieg des Galactosespiegels im Blut (Galaktosämie), was bei Säuglingen Entwicklungsstörungen verursacht und Intelligenzdefekte zur Folge hat. Eine milchfreie Diät ist hier die einzige Rettung.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Formeln, Gleichungen oder Beispiele angeben können:
Disaccharid – 1,4-Verknüpfung – 1,1-Verknüpfung – reduzierende Disaccharide – nichtreduzierende Disaccharide – α/β-glykosidische Bindung.

Aufgaben

1. Sie erhalten zwei Substanzen, die *Lactose* oder *Saccharose* sein können. Wie treffen Sie durch ein Experiment die Entscheidung, welche der Substanzen welches Disaccharid ist?
2. Existieren von der Lactose Anomere?
3. Sind *Maltose* und *Cellobiose* Enantiomere oder Diastereomere?
4. Nachfolgend ist das *Amygdalin* abgebildet, das Bestandteil der bitteren Mandeln ist und bei der Hydrolyse u. a. giftige Blausäure freisetzt.

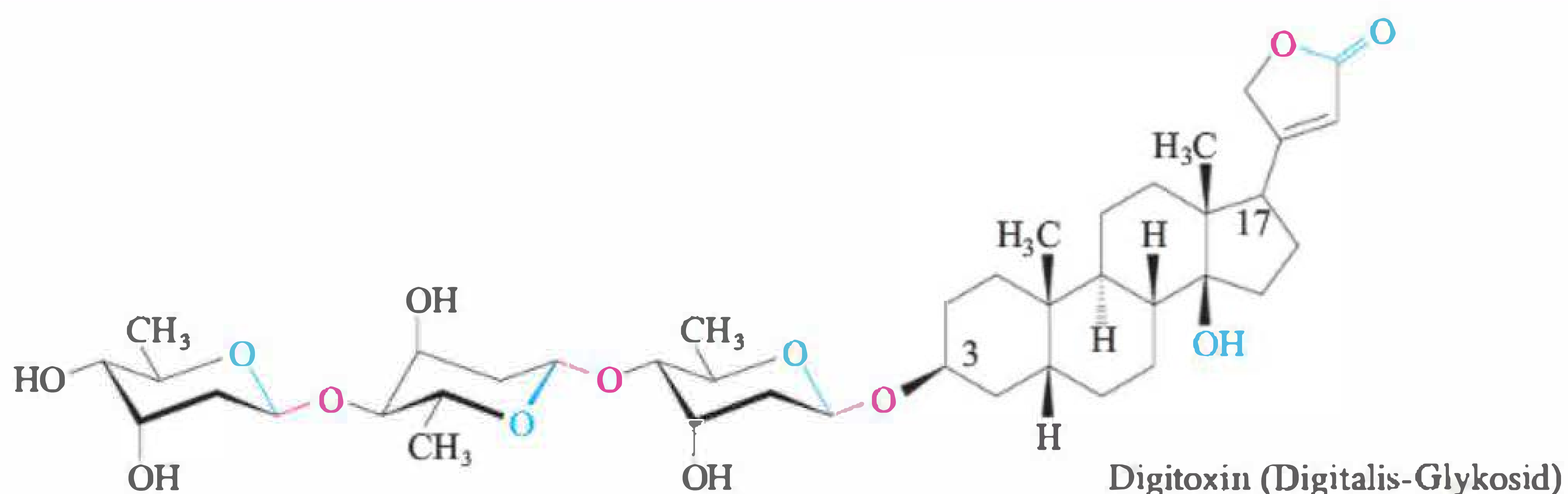


Welche Monosaccharide sind enthalten? Welcher Art sind die Glykosidbindungen? Formulieren Sie Aglykon und Disaccharid, die bei der Hydrolyse entstehen!
5. Wozu führt die enzymatische Hydrolyse von *Saccharose*?
6. Wie viel verschiedene Disaccharide kann man aus zwei Molekülen D-Glucose theoretisch herstellen?
7. Womit könnte es zusammenhängen, dass in Dänemark nur 3% der Erwachsenen *Lactoseintoleranz* aufweisen, in Thailand hingegen 97%?
8. D-*Galactose* ist am Aufbau der Gehirnsubstanz beteiligt (Ganglioside, Cerebroside). Warum ist es so wichtig, dass Säuglinge Muttermilch bekommen, die 7% Lactose enthält (Kuhmilch nur 4%)?
9. D-*Fructose* kann von Diabetikern leichter verwertet werden als D-Glucose. Was könnte der Grund hierfür sein?



Herzwirksame Glykoside aus dem Fingerhut

Digitoxin und *Digoxin* sind herzwirksame Glykoside aus dem Fingerhut *(Digitalis purpurea)*. Sie werden bei Herzinsuffizienz und Arrhythmie eingesetzt. Ihre Wirkung beruht u. a. auf einer Steigerung der Kontraktionskraft *(positiv inotrop)* und einer Senkung der Herzfrequenz *(negativ chronotrop)*. Dem Molekül liegt ein Steroid-Gerüst zugrunde, das an C-17 ein γ-Lacton trägt und an C-3 mit einem Trisaccharid glykosyliert ist. Die drei gleichen Zuckerbausteine sind 2,6-Didesoxyhexosen (D-Digitoxose) und sind β-1,4-verknüpft.



Digitoxin (Digitalis-Glykosid)

20.4 Polysaccharide

Polysaccharide

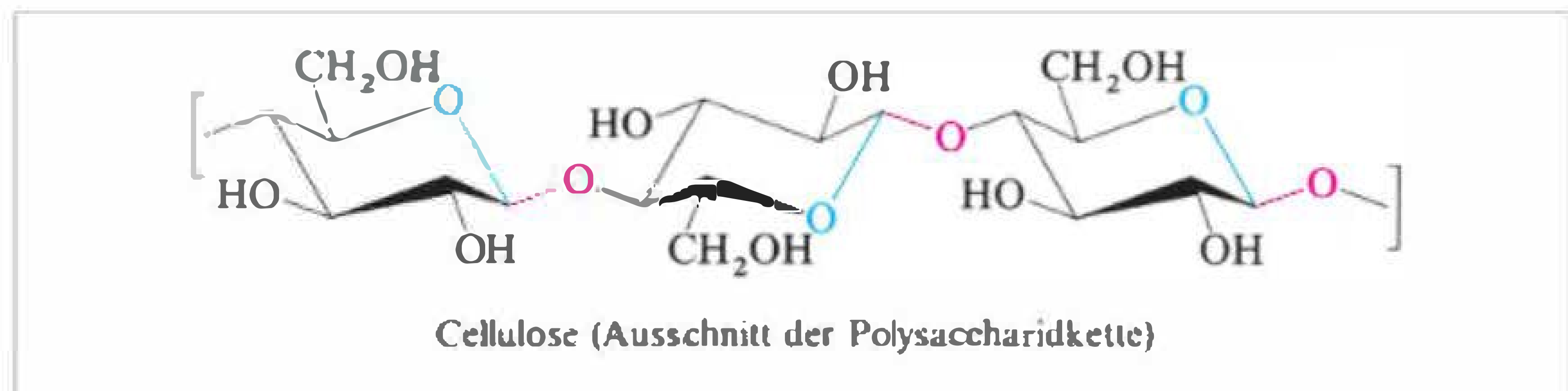
Monosaccharide können durch glykosidische Bindungen auch über die besprochenen Disaccharide hinaus miteinander verknüpft werden. Die entstehenden Polysaccharide (= *Glykane*) gehören wie die Polypeptide und Nucleinsäuren zu den Biopolymeren, die durch *Polykondensation* der Bausteine (= Polymerisation unter Wasserabspaltung) entstehen. Die wichtigsten Polysaccharide sind Cellulose, Stärke und Glykogen. Sie gehören zu den *Homoglykanen*, weil sie nur aus einer Sorte Monosaccharid (D-Glucose) aufgebaut sind. Es gibt auch *Heteroglykane*, die aus zwei oder mehr verschiedenen Monosacchariden aufgebaut sind, dazu gehören z. B. *Heparin*, *Hyaluronsäuren* und das *Murein* von Bakterienzellwänden.

Homoglykan
Heteroglykan

20.4.1 Cellulose

1,4-Verknüpfung
β-glykosidisch

Cellulose ist das Strukturmaterial der Pflanzen. Auf der Erde werden jährlich etwa 10^{12} Tonnen auf- und abgebaut. Cellulose enthält D-Glucopyranosid-Bausteine, die $\beta(1\rightarrow4)$-glykosidisch verknüpft sind. Das Disaccharid *Cellobiose* spiegelt den ersten Schritt des Aufbaus wider, formal wird es nach beiden Seiten verlängert. Die lineare unverzweigte Polysaccharidkette enthält einige Tausend Glucose-Moleküle.



Cellulose (Ausschnitt der Polysaccharidkette)

Benachbarte Ketten lagern sich über Wasserstoffbrückenbindungen der seitlichen OH-Gruppen aneinander und bilden z. T. mikrokristalline Bereiche. Dadurch entsteht ein unlösliches, festes und faseriges Material. *Baumwolle* ist nahezu reine Cellulose, *Holz* enthält etwa zur Hälfte Cellulose. Der Mensch kann Cellulose nicht verdauen, weil die Enzyme zur Spaltung der β-Glucosid-Bindungen (*Cellulasen*, β-Glucosidasen) fehlen. Wiederkäuer können Cellulose verwerten, weil symbiontische Bakterien im Verdauungstrakt den Abbau vornehmen.

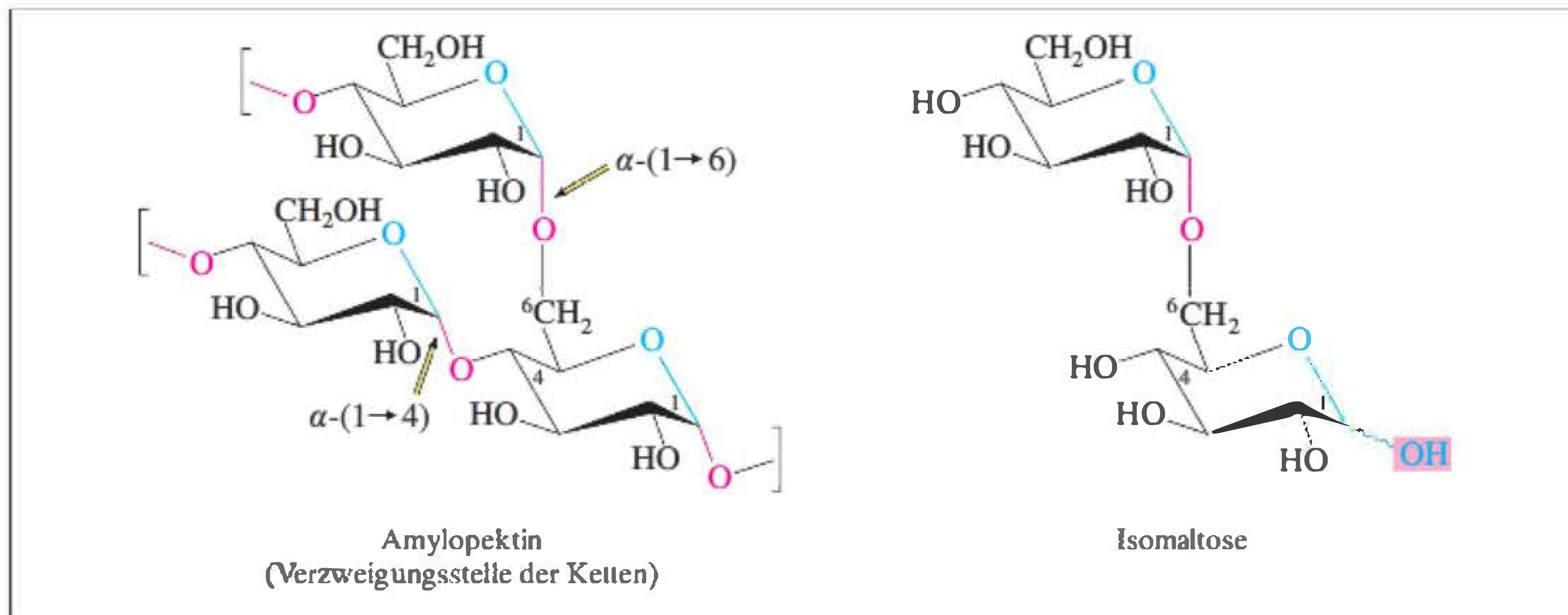
20.4.2 Stärke

Stärke kommt in allen Pflanzen als Speicherstoff (Reservekohlenhydrat) vor. Sie enthält ebenfalls nur D-Glucopyranose-Einheiten, die hier jedoch ausschließlich α-glykosidisch verknüpft sind.

Stärke ist kein einheitlicher Stoff. Mit heißem Wasser löst sich ein Teil (ca. 25%) heraus und wird als Amylose bezeichnet. Der unlösliche Rückstand ist das Amylopektin.

1,4-Verknüpfung
α-glykosidisch

In der Amylose sind die D-Glucose-Moleküle $\alpha(1\rightarrow4)$-glykosidisch verknüpft. Durch die α-Glykosid-Bindungen entstehen keine gestreckten Ketten. Die Pyranosidringe bilden einen Winkel, wie man es schon beim Disaccharid Maltose sehen kann. Eine Kette mit 200–5000 Glucose-Molekülen windet sich zu einer Schraube (Helix) mit einem *Hohlraum* (Abb. 20/1 A). In diesen kann sich *Iod* einlagern, dessen Farbe von braun (in wässriger Lösung) nach *tiefblau* umschlägt. Diese Farbreaktion dient zum Nachweis von Iod, aber auch von Amylose. Hydrolysiert man Amylose mit wässriger Säure, lässt sich in Abhängigkeit von der Hydrolysedauer beobachten, wie die Fähigkeit zur Iodfärbung verloren geht. Die Kette wird letztlich zu D-Glucose abgebaut.



verzweigtes Polysaccharid
1,6-Verknüpfung

Amylopektin enthält ebenfalls $\alpha(1 \rightarrow 4)$-glykosidisch verknüpfte Ketten, die sich jedoch nach 24–30 Glucopyranosid-Einheiten verzweigen, so dass ein Netzwerk entsteht. Für die Verzweigung findet an OH-Gruppen in Position 6 der 1,4-verknüpften Kette eine $\alpha(1 \rightarrow 6)$-Verknüpfung statt. Eine derartige Verzweigungsstelle zeigt der Formelausschnitt des Amylopektins (s. o.). Durch die Verzweigung kann sich keine Helix mehr ausbilden, die Blaufärbung mit Iod bleibt aus. Amylopektin enthält einige Tausend Glucose-Bausteine.

Der Abbau von Stärke bei der Verdauung erfolgt durch *Amylasen* (α-Glucosidasen) und beginnt beim Einspeicheln der Nahrung. Dabei entstehen zunächst die Disaccharide Maltose und aufgrund der 1,6-Verzweigungen auch *Isomaltose*. Aus beiden wird durch die weitere enzymatische Hydrolyse insbesondere im Dünndarm D-Glucose freigesetzt. Sind diese sog. *α-Glucosidasen* irgendwie defekt, kommt es zu Verdauungsstörungen.

Im Gegensatz zu Cellulose ist Stärke als Nahrungsbestandteil für den Menschen geeignet, obwohl beide nichts anderes als D-Glucose enthalten. Hier wird einmal mehr deutlich, dass die Enzyme stereoselektiv arbeiten (☞ Kap. 18.1.3) und der Mensch nur einen Bruchteil der Enzyme verfügbar hat, die für den Auf- und Abbau von Biomolekülen in der Lebenssphäre existieren.

20.4.3 Glykogen

Reservekohlenhydrat

Glykogen ist dem Amylopektin sehr ähnlich, die $\alpha(1 \rightarrow 4)$-verknüpften Ketten sind jedoch durch häufigere $\alpha(1 \rightarrow 6)$-Verknüpfungen stärker verzweigt (Abb. 20/1 C). Uns begegnet hier das *Reserve*-Polysaccharid der Säugetiere und des Menschen, das in der Leber und im Muskel gespeichert wird. Dort kann aus Glykogen bei Bedarf D-Glucose als α-D-Glucopyranose-1-phosphat durch enzymatische Spaltung der $\alpha(1 \rightarrow 4)$-Glucopyranosid-Bindungen vom Ende der Ketten her freigesetzt werden.

Glykogen wird aus einigen Hunderttausend Glucose-Molekülen aufgebaut. Die starke Verzweigung der Ketten im Vergleich zum Amylopektin hat ihren Sinn darin, dass D-Glu-

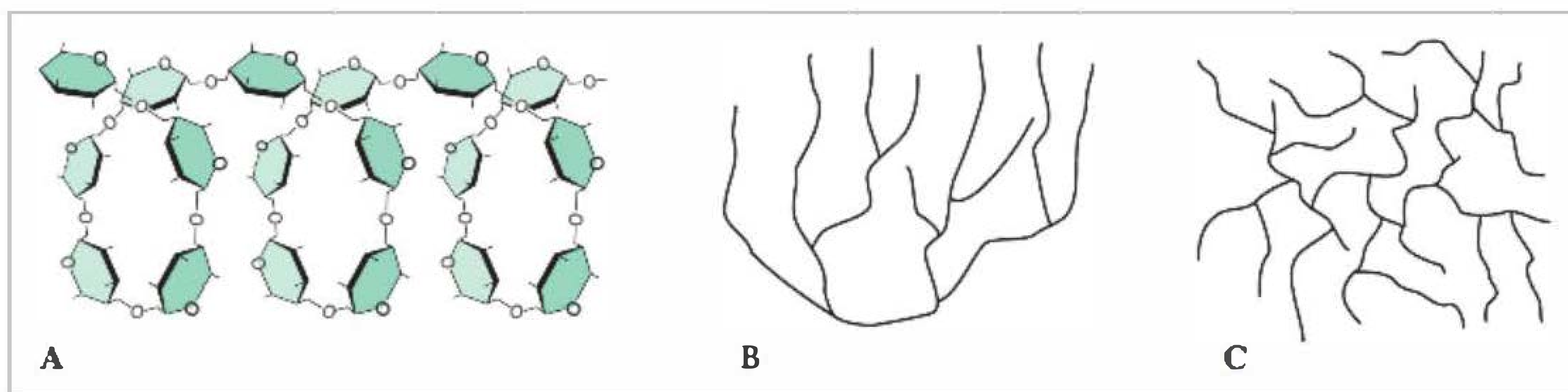


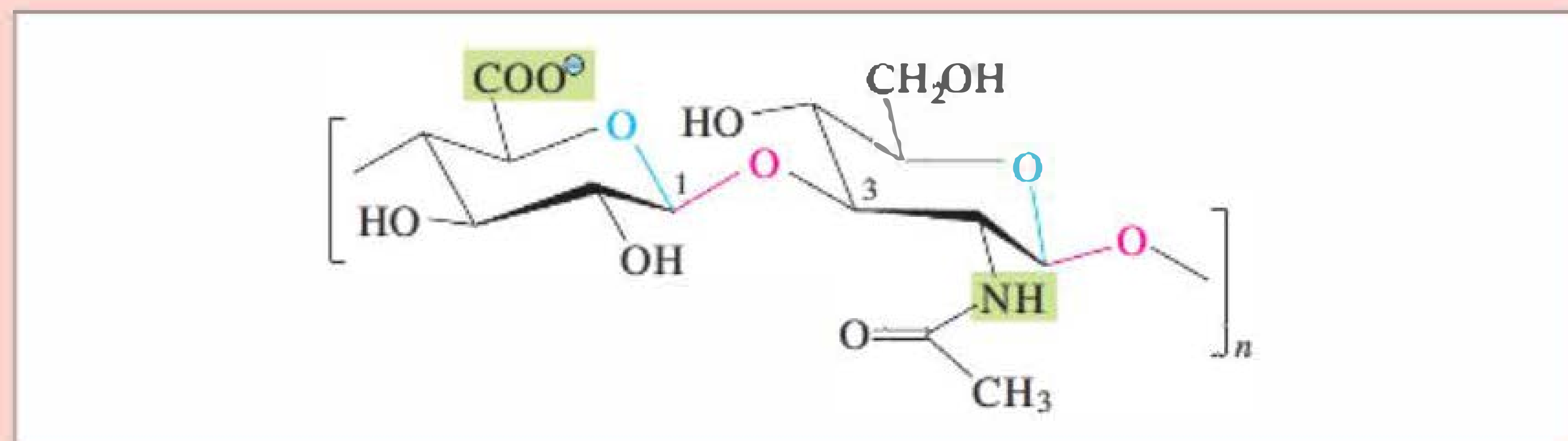
Abb. 20/1 (A) Helix der Amylose. (B) Amylopektin-Molekül. (C) Glykogen-Molekül. Bei (B) und (C) schematische Darstellung, um die Häufigkeit der 1,6-Verzweigungen sichtbar zu machen.

cose häufig rasch und in großer Menge für den Energiestoffwechsel benötigt wird. Dieser Stoßbedarf besteht bei den Pflanzen nicht, also wird keine so starke Verzweigung der D-Glucose-liefernden Ketten benötigt. Hier wird sichtbar, dass sich der Bauplan der Biopolymere nach der Funktion im Organismus richtet.

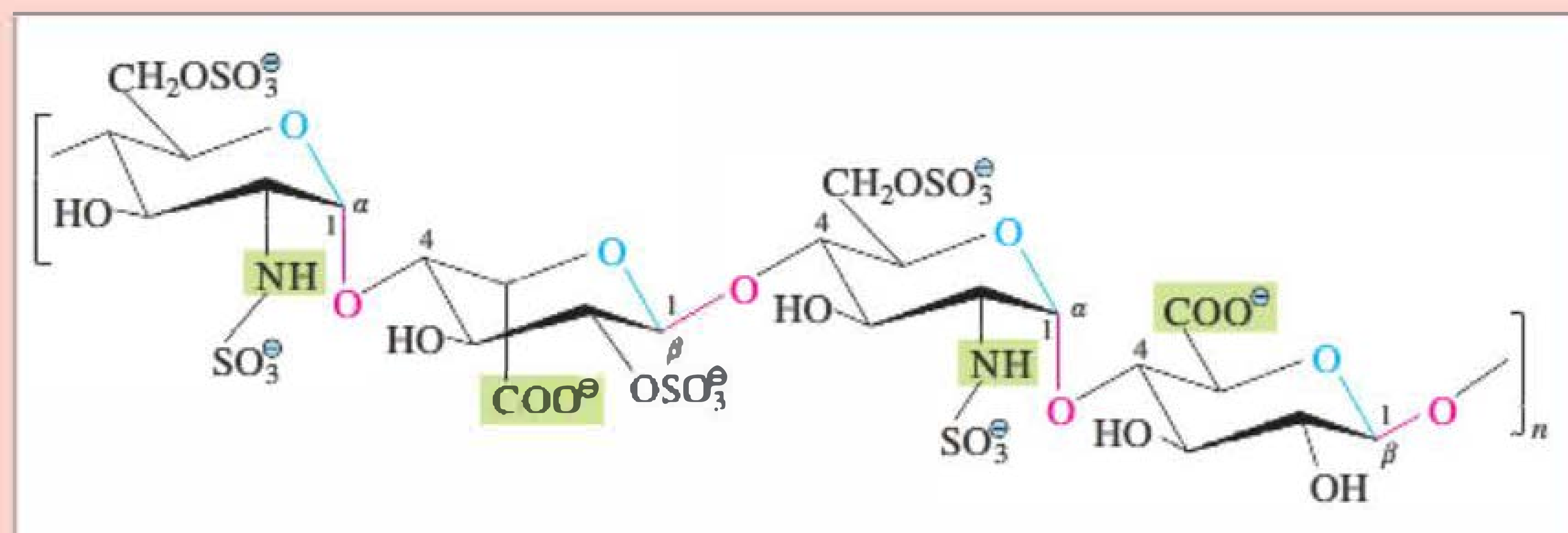
Glykosaminoglykane



Hyaluronsäure und Heparin – Glykosaminoglykane mit besonderen Eigenschaften
Glykosaminoglykane sind *unverzweigte Polysaccharide*, die abwechselnd aus einer Uronsäure- und einer Hexosamin-Einheit bestehen. Hyaluronsäure ist ein wichtiger Bestandteil z.B. des Bindegewebes, der Gelenkschmiere und des Glaskörpers im Auge. Die Disaccharid-Grundeinheit besteht aus D-*Glucuronsäure* und *N-Acetyl-glucosamin* (GlcNAc) in $\beta(1\rightarrow3)$-glykosidischer Bindung. Bis zu 25000 solcher Einheiten können verknüpft sein. Die zahlreichen Carboxylatgruppen, die im Zellmilieu geladen vorliegen, sorgen für ein starkes Quellverhalten des Biopolymers. Die Lösungen zeigen ein viskoelastisches Verhalten und sind u. a. biologische Stoßdämpfer und Gleitsubstanzen.



Heparin liegt eine Tetrasaccharid-Einheit zugrunde, in der abwechselnd auf eine *Uronsäure* (D-Glucuronsäure oder L-Iduronsäure) D-*Glucosamin* folgt, jeweils in α- bzw. $\beta(1\rightarrow4)$-glykosidischer Bindung. Das Polysaccharid ist partiell sulfatiert, es liegen Schwefelsäuremonoester bzw. Schwefelsäureamide vor. Heparin ist somit eine starke Säure und bildet ein Polyanion. Seine Zusammensetzung ist bezüglich der Reihenfolge der Bausteine, der Gesamtzahl der Bausteine und des Sulfatierungsgrades nicht konstant. Es kommt in den Mastzellen entlang der Arterienwände vor und verhindert die *Blutgerinnung*. Aus Tierorganen gewonnen, wird es als Antikoagulans, z.B. für die Thromboseprophylaxe bei einem Herzinfarkt, klinisch genutzt.

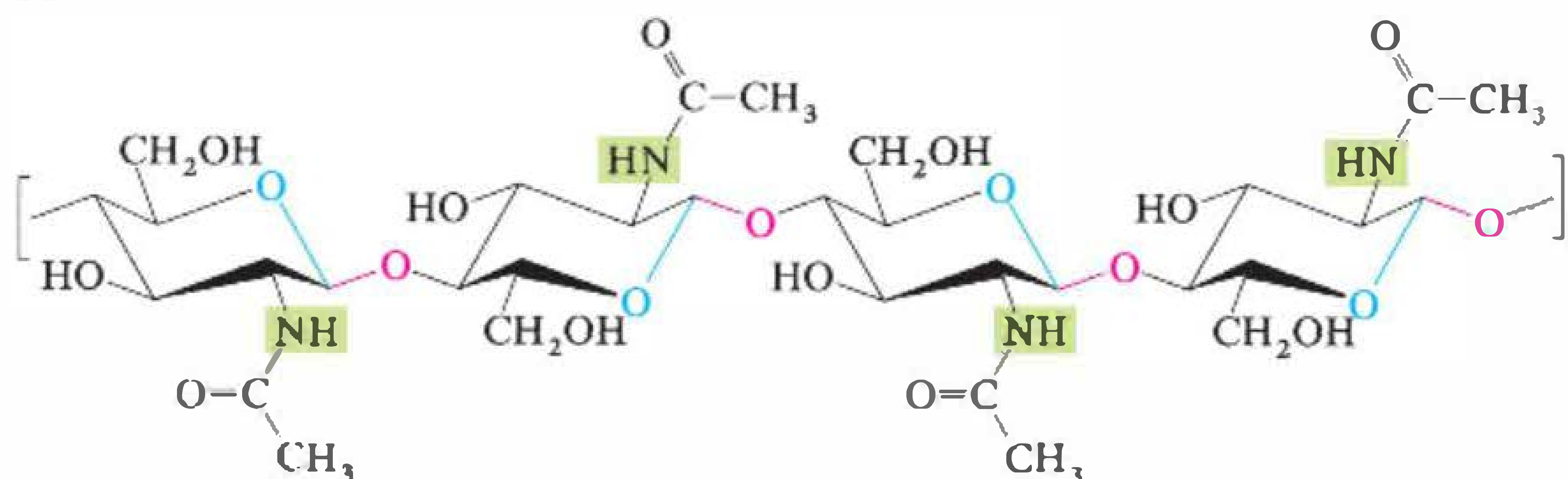


Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Formeln, Gleichungen oder Beispiele angeben können:
Polysaccharid – Stärke – Cellulose – Glykogen – Homoglykan – Heteroglykan – verzweigte Polysaccharide – 1,4-Verknüpfung – 1,6-Verknüpfung – Reservekohlenhydrat – Glykosaminoglykane.

Aufgaben

1. Es gibt Enzyme, die *Stärke* bis zum Disaccharid abbauen. Welche beiden Disaccharide entstehen? Formeln angeben!
2. Nachfolgend ist ein Ausschnitt der Polysaccharid-Kette des *Chitins* angegeben. Wie viele verschiedene Bausteine können Sie erkennen und wie heißen sie? Welche Verknüpfung liegt vor? Ist Chitin ein Homo- oder Heteroglykan?



3. Wenn Sie die Polysaccharide Stärke und Glykogen mit einem *Polypeptid* vergleichen, welche Unterschiede fallen Ihnen auf?
4. Bei der Freisetzung von Glucose-1-phosphat aus *Glykogen* im Muskel gibt es eine rasche und eine langsamere Phase. Welchen Grund könnte das haben?
5. Spaltet man im *Chitin* partiell die Acetylgruppe vom Stickstoff ab, dann erhält man *Chitosan*, ein zu Fäden und Folien verarbeitbares Biopolymer. Wie könnte man die Acetylgruppen abspalten? Was entsteht?
6. Der menschliche Organismus kann Stärke verwerten, nicht jedoch Cellulose. Was sagt das über die Stereoselektivität der beteiligten Enzyme aus?
7. D-Glucose steht im Zentrum des Zuckerstoffwechsels. Prüfen Sie die folgenden Angaben (richtig/falsch).
   7.1 Aldohexose
   7.2 chiral
   7.3 wasserlöslich
   7.4 wird als Fruchtzucker bezeichnet
   7.5 schmeckt so süß wie Rohrzucker
   7.6 wirkt reduzierend
   7.7 ist mit D-Fructose isomer
   7.8 Enantiomer zu D-Fructose
   7.9 Diastereomer zu D-Fructose
   7.10 bildet in Wasser ein cyclisches Halbacetal
   7.11 ist an C-3 D-konfiguriert
   7.12 geht als Glucose-6-phosphat in die Glykolyse ein
   7.13 Baustein der Stärke
   7.14 Baustein des Glykogens
   7.15 Baustein des Milchzuckers
   7.16 Baustein der DNA
   7.17 wird Diabetikern statt Rohrzucker verabreicht

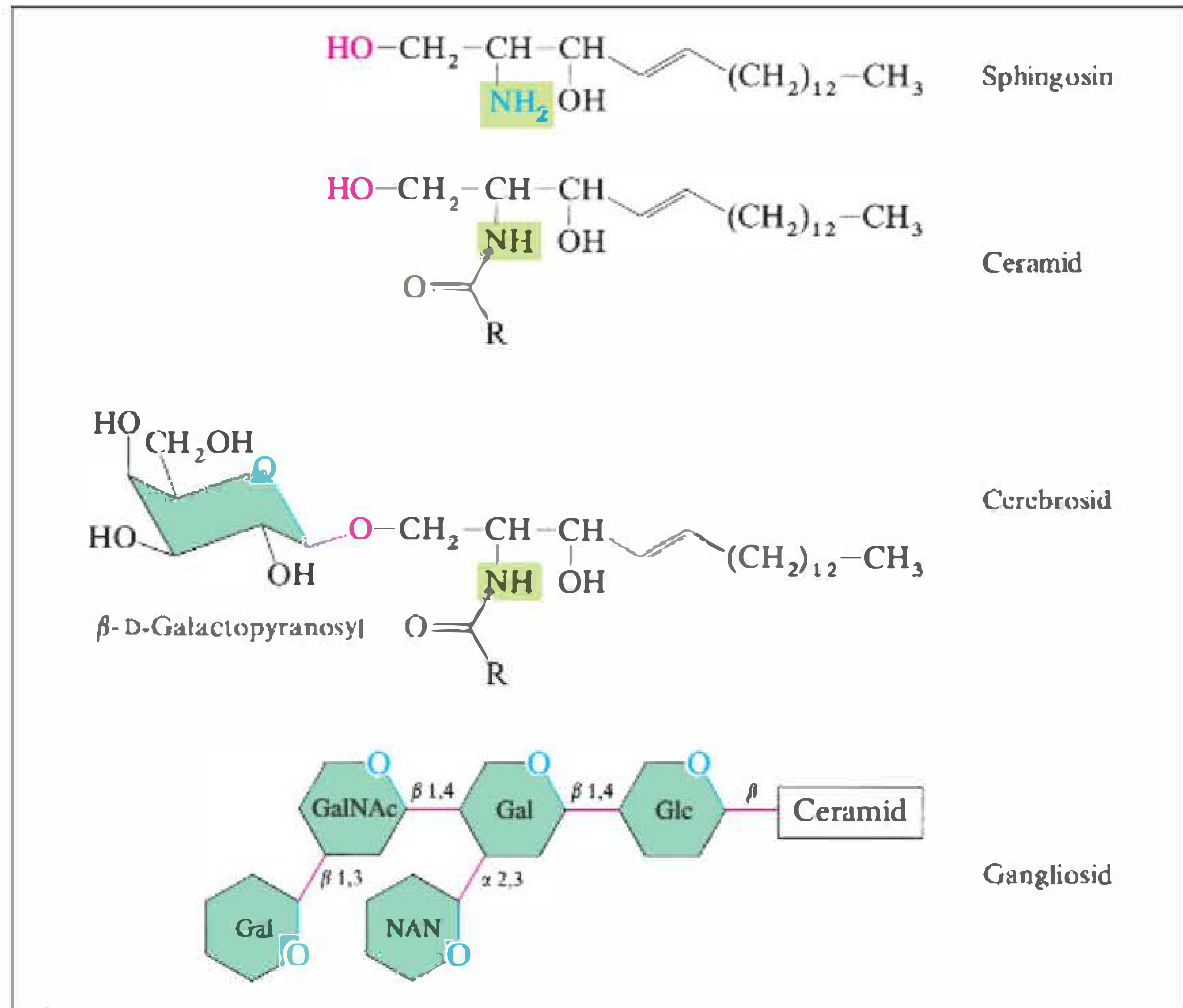
20.5 Glykolipide und Glykoproteine

Glykolipide sind zuckerhaltige Lipide, die z. B. im Gehirn und im Nervengewebe vorkommen. Alkoholbaustein ist das Sphingosin, das an der primären Aminogruppe mit einer höheren Fettsäure ($C_{16}-C_{24}$) zum Ceramid acyliert werden kann. Nachfolgende Glykosylierung mit D-Galactose an der primären Alkoholgruppe liefert Cerebrosid.

Bei den Gangliosiden hängt D-Glucose am Ceramid; sie wird mit weiteren Zuckerbausteinen (u. a. D-Galactose, *N*-Acetyl-D-muraminsäure) zu einem Oligosaccharid ergänzt. Es offenbart sich, dass im Nervensystem die D-Galactose vorrangig genutzt wird, während

im Stoffwechsel D-Glucose und D-Fructose die Hauptrolle spielen. Glykolipide sind z.B. in die Plasmamembran von Neuronen integriert und beeinflussen deren Eigenschaften und Funktionen.

Um Oligosaccharid-Strukturen zu beschreiben, bedient man sich wie bei den Aminosäuren geläufiger Abkürzungen (Tab. 20/3). Zwischen den Zuckern markiert man die Art der glykosidischen Bindung (α oder β) sowie die Verknüpfungsstellen. So bedeutet z.B. die Angabe β1,3, dass eine β-glykosidische Bindung (in Magenta markiert) von C-1 des links stehenden Zuckers nach C-3 des rechts stehenden Zuckers führt, wobei zwischen diesen C-Atomen ein Sauerstoffatom steht, das in den schematischen Bildern weggelassen wurde.



Glykoproteine

Glykoproteine sind als Bestandteil von Zellmembranen weit verbreitet. Die Zuckerbausteine, z.B. *O*-glykosidisch an Serin oder *N*-glykosidisch an Asparagin eines Proteins gebunden (☛ Kap. 20.2.9), ragen aus der Zellmembranoberfläche nach außen (Abb. 20/2)

Tab. 20/3 Namen und Abkürzungen von acht Monosacchariden, die in Glykolipiden und Glykoproteinen eine Rolle spielen.

Monosaccharid	Abkürzung
D-Glucose	Glc
N-Acetyl-D-glucosamin	GlcNAc
D-Galactose	Gal
N-Acetyl-D-galactosamin	GalNAc
D-Mannose	Man
L-Fucose	Fuc
N-Acetyl-neuraminsäure (Sialinsäure)	NeuNAc (Sia, auch NANA)
D-Xylose (Pentose)	Xyl

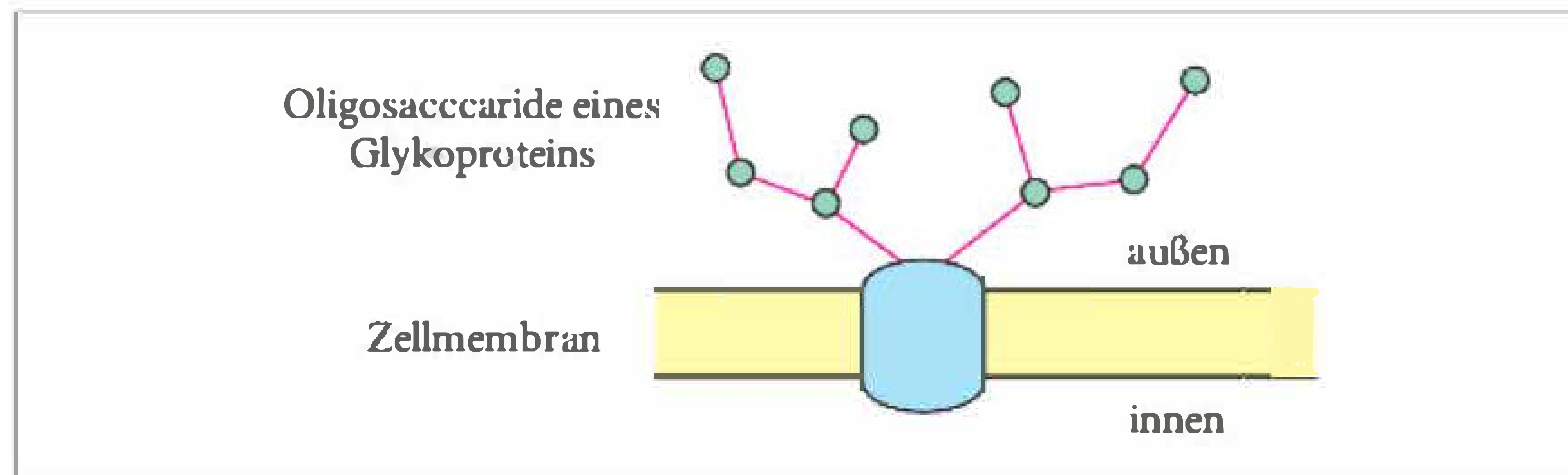


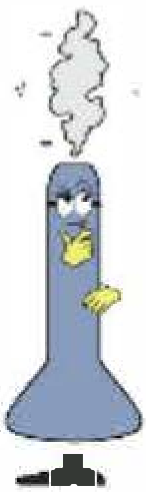
Abb. 20/2 Oligosaccharide als Baustein eines Glykoproteins auf der Außenseite einer Membran.

und „dekorieren" diese gewissermaßen. Man bezeichnet diese kovalent gebundene „Zuckerdekoration" als Glykokalix. Ihr Aufbau unterscheidet sich spezifisch nach Zelltyp und individuell zwischen den Menschen, d.h., in der Glykokalix prägt sich die Individualität aus. Die Glykokalix dient der Zell-Zell-Interaktion, schützt die Zelloberfläche vor Fremdeinwirkung und besitzt z.T. Rezeptorstrukturen.

Glykokalix

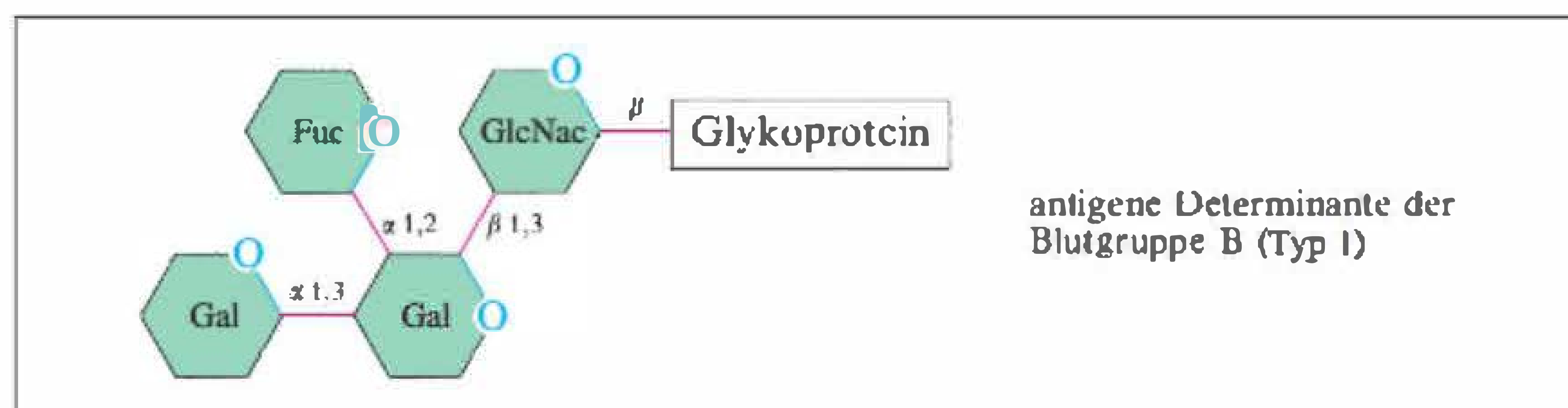
Die erforderliche Variabilität kann durch vergleichsweise wenige Zuckerbausteine erreicht werden. Dies hat folgende Gründe:

1. Für die Verknüpfung der Monosaccharide untereinander gibt es mehrere Positionen (z.B. 1→2, 1→3, 1→4, 1→6).
2. Die glykosidische Bindung kann α oder β sein.
3. Es kommen unterschiedliche funktionellen Gruppen (z.B. OH, *N*-Acetyl) vor.
4. Es gibt Variationen in der Aufeinanderfolge und Verzweigung der Monosaccharide.



Die Glykoproteine der Glykokalix werden durch das *Immunsystem* erkannt. Körperfremde Glykoproteine lösen starke Immunreaktionen aus. Die Glykokalix bestimmt die antigenen Eigenschaften von Zellen und hilft „Selbst" und „Nichtselbst" zu unterscheiden. Die vom Immunsystem gebildeten Antikörper versuchen alles, was „Nichtselbst" ist, selektiv zu binden und zu beseitigen.

Ein gutes Beispiel für die Bedeutung der Glykokalix sind die *Erythrozyten*. Die antigene Determinante der Blutgruppe B ist abgebildet. Vier Monosaccharide bilden die „Kommunikationsfront". Die Blutgruppe A unterscheidet sich von B lediglich dadurch, dass statt der zweiten D-Galactose (Gal) N-Acetyl-D-galactosamin (GalNAc) gebunden ist. Der Unterschied scheint gemessen an der Größe und sonstigen Strukturvielfalt an der Zelloberfläche marginal. Dennoch kommt es, wenn bei einer Bluttransfusion Blut der Blutgruppe A statt B übertragen wird, zu einer zerstörerischen Immunantwort.





Gibt es essentielle Monosaccharide?

Bei den Aminosäuren und Fettsäuren sind einige essentiell, d.h., sie müssen mit der Nahrung aufgenommen werden, damit der Mensch gesund bleibt. Wie steht es da mit den Monosacchariden?

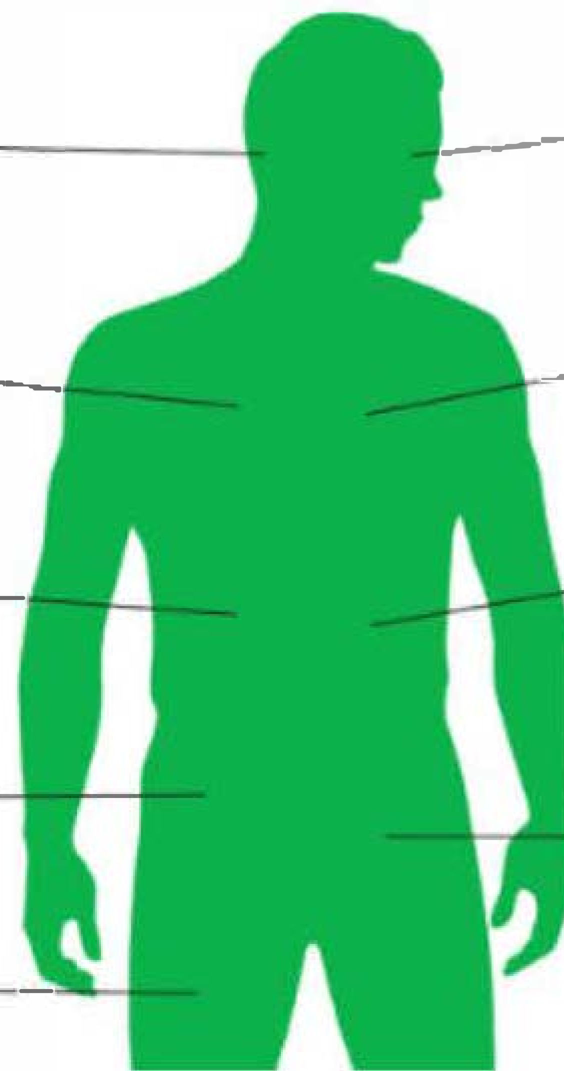
Glykolipide und Glykoproteine benötigen *acht Monosaccharide* (Tab. 20/3), um die gesamte Varianz z.B. der Zelloberflächen zu gestalten. Die Feinheiten der Zell-Zell-Kommunikation und des Immunsystems hinsichtlich des Kohlenhydratanteils aufzuklären ist Forschungsthema in der Glykobiologie. Für jede Zelle, die sich im Körper neu bildet,

müssen die benötigten Monosaccharide zur rechten Zeit am richtigen Ort verfügbar sein. Es gibt Hinweise, dass manche Erkrankungen auf einen Mangel an Glykonährstoffen zurückgeführt werden können.

Man findet die acht benötigten Monosaccharide in Pflanzen und Pilzen, aber nicht alle in einer Nahrungsquelle. Solange die Ernährung ausgewogen ist, wird der Mangel nicht sichtbar. Eine Ursache für die Zunahme der Zivilisationskrankheiten (z. B. Asthma, Allergien, Krebs, Diabetes) sind ungesunde Essgewohnheiten. Da es für eine kausale Therapie dieser Erkrankungen bislang kaum Ansätze gibt, erscheint es sinnvoll, die Kohlenhydratzufuhr und die Verfügbarkeit der acht Monosaccharide in den Blick zu nehmen. Es könnte z. B. sein, dass bei bestimmten Erkrankungen einzelne der „Achterbande" essentiell sind.

Bedeutung für den Menschen

Kohlenhydrate



20

KAPITEL

21 Heterocyclen

Orientierung

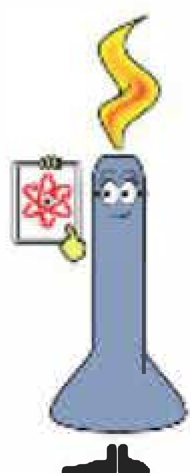
Carbocyclen enthalten ausschließlich Kohlenstoffatome im Ring. Beispiele sind *Cyclohexan* als gesättigter, aliphatischer Kohlenwasserstoff oder *Benzol* als Stammverbindung der Aromaten. Heterocyclen enthalten außer Kohlenstoffatomen noch Atome anderer Elemente, z.B. Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel, wobei fünf- oder sechsgliedrige Ringe am häufigsten sind. Auch bei den Heterocyclen unterscheidet man aliphatische und aromatische Ringsysteme. Die aromatischen Heterocyclen sind Bausteine komplexer biochemischer Moleküle, die z.B. bei der Vererbung, im Stoffwechsel, im Nerven-Sinnes-System und für den Herzrhythmus eine Rolle spielen. Man findet sie z.B. bei den *Nucleinsäuren* (DNA, RNA), bei *Vitaminen* und *Coenzymen* (z.B. Vitamin B_{12}, Thiamin, Riboflavin, NADH), *Alkaloiden* (z.B. Nicotin) und *Neurotransmittern* (z.B. Serotonin). Durch die Heteroatome, die elektronegativer sind als Kohlenstoff, erhalten die Ringsysteme eine Orientierung und Polarisierung. Hierdurch werden spezifische Wechselwirkungen mit der Umgebung möglich.
Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Warum sind Pyrrol und Pyridin Heteroaromaten?
- Wo kommen Tetrapyrrol-Systeme in der Natur vor?
- Wie unterscheiden sich Pyrimidin- und Purinbasen?
- Aus welchen Bausteinen setzen sich die Nucleinsäuren zusammen?
- Was sind Alkaloide?

21.1 Fünfgliedrige Heterocyclen

Heteroaromat

Mit den Verbindungen Pyrrol, Furan und Thiophen lernen wir die drei kleinsten Heteroaromaten mit einem Heteroatom im Ring kennen. Die zwei Doppelbindungen im Ring sind jeweils mit einem freien Elektronenpaar am Heteroatom konjugiert. So entsteht das für die Aromatizität notwendige *6π-Elektronen-System*. Die π-Elektronen sind wie im Benzol über alle Ringatome *delokalisiert*, die deshalb alle in einer Ebene liegen. Da sich 6π-Elektronen auf nur fünf Atome verteilen, ist der Fünfring *elektronenreicher* als das Benzol und damit der elektrophilen aromatischen Substitution leichter zugänglich (☞ Kap. 11.7.2). Gleiches gilt auch für drei weitere aromatische Fünfringe mit zwei Heteroatomen (Imidazol, Oxazol und Thiazol), von denen eines jeweils ein N-Atom ist. Das N-Atom im Pyrrol ist durch die Delokalisierung der Elektronen nur noch *sehr schwach basisch*, eher reagiert die NH-Gruppe als Säure, wobei Pyrrol dann zum Anion wird. Im Folgenden beschäftigen wir uns zunächst mit den Pyrrolderivaten.



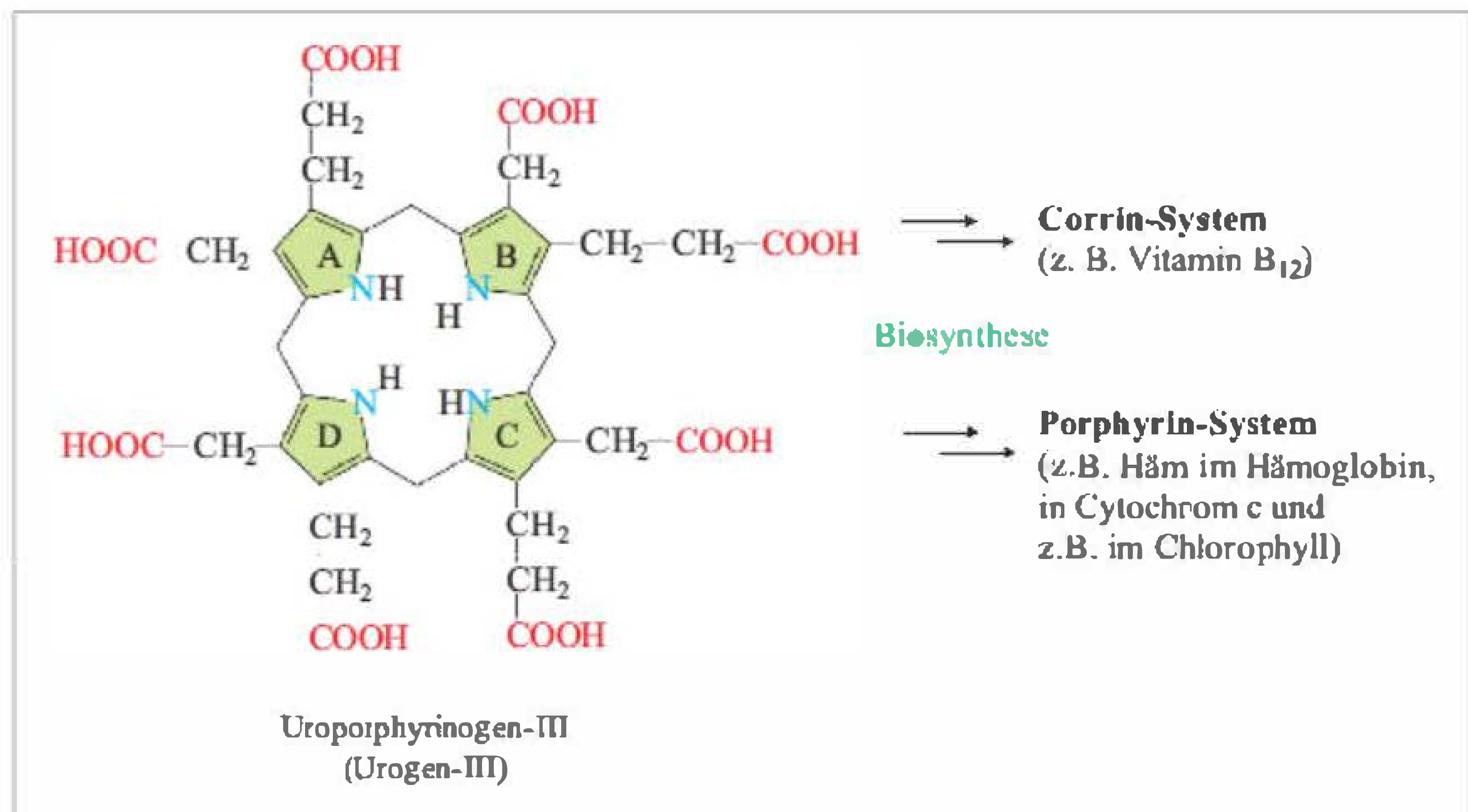


Tetrapyrrolsystem

Pyrrolderivate. Fügt man vier Pyrrolringe, die mit Essigsäure- und Propionsäureketten substituiert sind, über CH_2-Gruppen zu einem Ring zusammen, dann erhält man ein Tetrapyrrolsystem, das sog. *Uroporphyrinogen-III* (Urogen-III). Die Pyrrolringe tragen die Sei-

tenketten nicht exakt abwechseln, dadurch verliert das Tetrapyrrolsystem seine Symmetrie. Urogen-III ist zentraler Biosynthesevorläufer

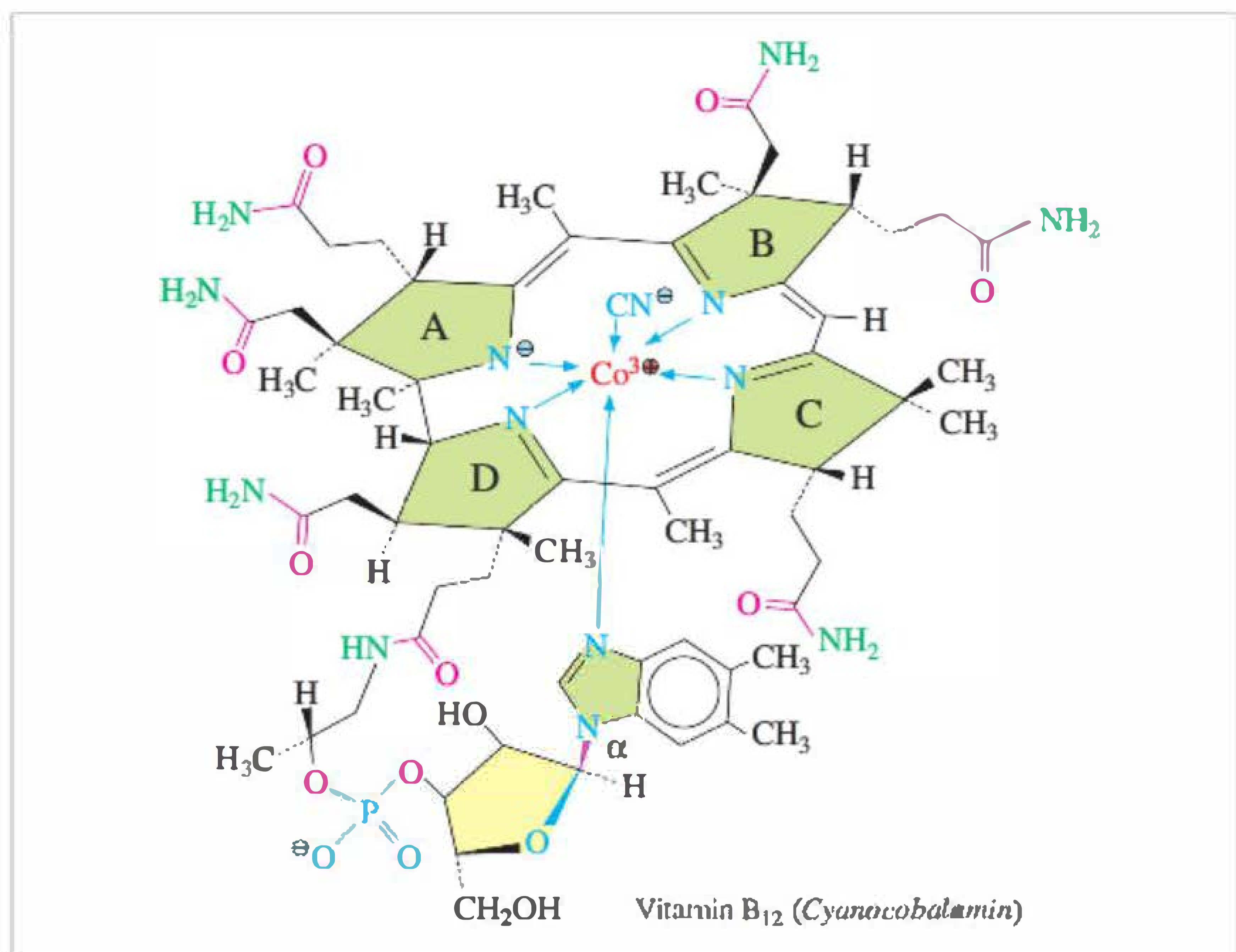
1. für das Corrin-Gerüst im Vitamin B_{12},
2. für das Porphyrin-Gerüst im Häm (roter Blutfarbstoff Hämoglobin) und in den Cytochromen der Atmungskette sowie für das abgewandelte Porphyrin-Gerüst im grünen Blattfarbstoff Chlorophyll.



Uroporphyrinogen-III
(Urogen-III)

Vitamin B_{12}

Vitamin B_{12}. Das Tetrapyrrolsystem von Urogen-III wird auf dem Weg zum Vitamin B_{12} stark verändert. Einige der außen liegenden Pyrrol-Doppelbindungen lagern Methylgruppen bzw. H-Atome an, wodurch sich das System konjugierter Doppelbindungen verkleinert. Außerdem fehlt zwischen Ring A und D ein C-Atom. Das so entstandene Corrin-System ist ein genau passender Chelator für Co^{3+}-Ionen. Die beiden restlichen Ligandenplätze

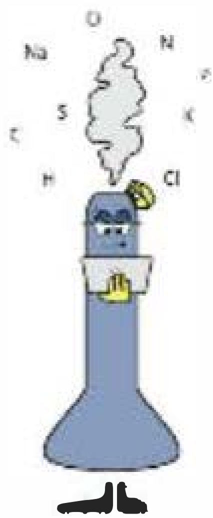


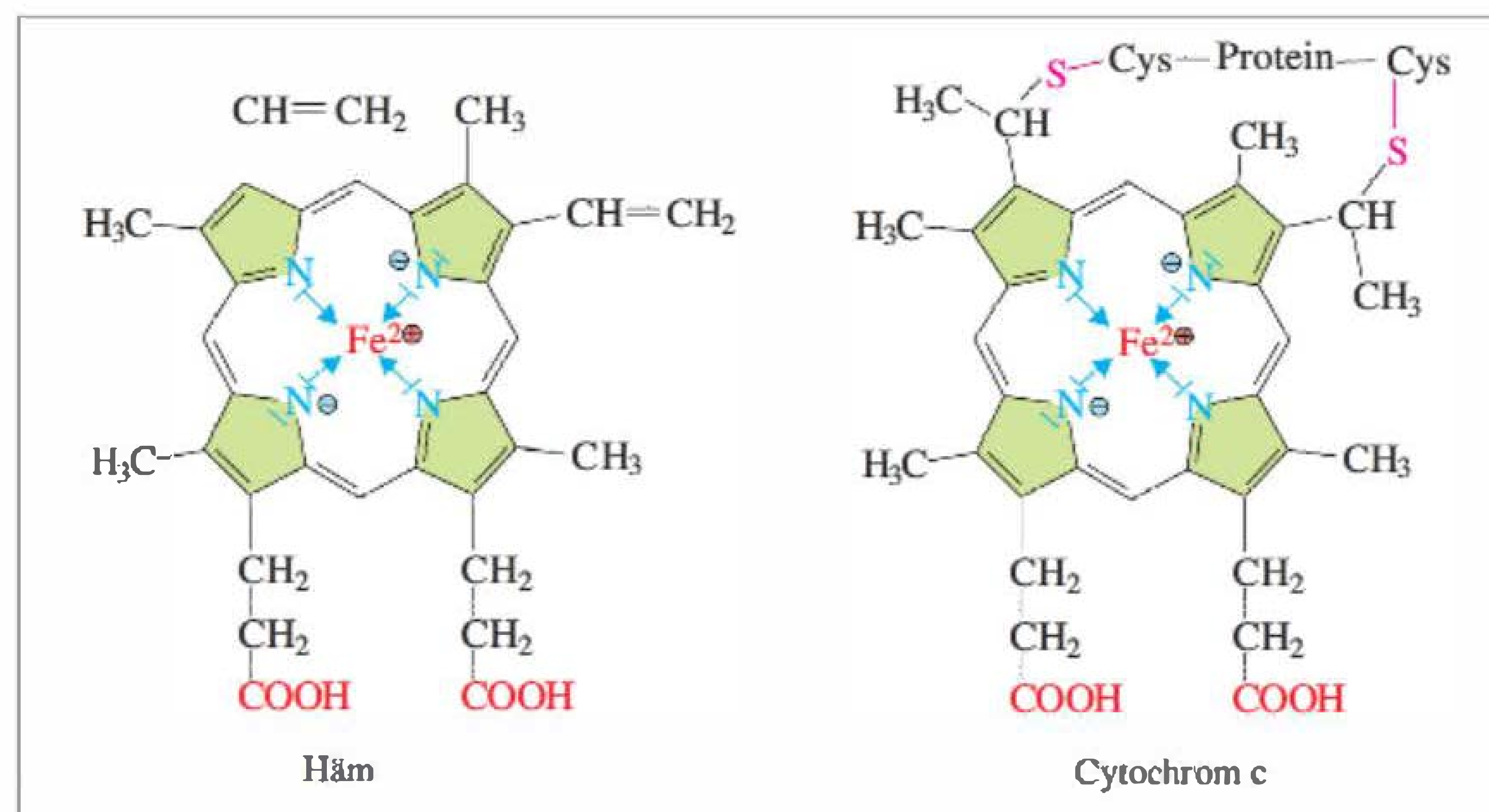
Vitamin B_{12} (*Cyanocobalamin*)

am $Co^{3\oplus}$ (Koordinationszahl 6) werden von dem N-Atom eines Heteroaromaten am Ende einer Seitenkette und in der aktiven Form des Vitamins von natürlichen Liganden (z.B. Methyl oder 5'-Desoxyadenosyl) besetzt. Das abgebildete Cyanocobalamin mit $CN^{\ominus}$ als Ligand entsteht, wenn Vitamin B_{12} aus Leberzellen mit Kaliumcyanidlösung isoliert wird. Es ist eine stabile Vorstufe und wird im Körper durch Ligandenaustausch in den aktiven Cofaktor, z.B. des Enzyms Methionin-Synthase, umgewandelt. Vitamin B_{12} ist ein Schutzfaktor gegen *perniziöse Anämie*.

Hämoglobin

Hämoglobin Häm entsteht aus dem Urogen-III durch Veränderungen in den Seitenketten und durch Dehydrierung. Das Tetrapyrrolsystem enthält nach dieser Umwandlung konjugierte Doppelbindungen und ist ein hervorragender *Chelator* für $Fe^{2\oplus}$-Ionen. Die vier Stickstoffatome (davon zwei als Anionen) besetzen mit ihren freien Elektronenpaaren vier Ligandenplätze am $Fe^{2\oplus}$-Ion, der entstehende Chelatkomplex ist das *Häm*. Da $Fe^{2\oplus}$ die Koordinationszahl 6 hat, können noch zwei weitere Liganden gebunden werden. Dies sind im Hämoglobin (Häm + Protein) das N-Atom der Aminosäure *Histidin* aus dem Protein und ein *Sauerstoffmolekül* (O_2). Hämoglobin ist für den Sauerstofftransport im Blut verantwortlich. Der Komplex ist in Kapitel 10.6 (Abb. 10/3) gezeigt. Mit Sauerstoff im Komplex ist Hämoglobin *scharlachrot* gefärbt (UV-Spektrum: ☞ Kap. 23.2) und diamagnetisch, ohne Sauerstoff (venöses Blut) *dunkel-purpur* und paramagnetisch. Der Wechsel der magnetischen Eigenschaften wird bei MRT-Untersuchungen des Gehirns genutzt (☞ Kap. 23.4). Kohlenmonoxid (CO) hat eine 300-fach größere Affinität zum Hämoglobin als Sauerstoff, es ist ein Atemgift. Fazit: Das Eisen(II)-Ion im Hämoglobin akzeptiert molekularen Sauerstoff als Liganden, es ändert dabei jedoch nicht seine Oxidationsstufe.





Cytochrom c

Cytochrom c. Im Häm-Eisenprotein Cytochrom c wird an die beiden Doppelbindungen in den Seitenketten des Häms je ein *Cystein* des Proteins addiert. Die beiden freien Ligandenplätze am $Fe^{2\oplus}$ sind durch das N-Atom eines Histidins und das Schwefelatom eines Methionins besetzt. Cytochrom c bindet keinen Sauerstoff, das komplexierte $Fe^{2\oplus}$ ist jedoch *redoxaktiv*, d.h., es geht unter Abgabe eines Elektrons (Oxidation) in $Fe^{3\oplus}$ über. Dieser Prozess ist reversibel. Aufgrund ihres Redoxverhaltens sind die Cytochrome am *Elektronentransport in der Atmungskette* beteiligt (☞ Kap. 9.13). Bei einer Blausäurevergiftung wird der Elektronentransport gehemmt, weil das Cyanid-Ion ($CN^{\ominus}$) mit $Fe^{3\oplus}$ einen sehr stabilen Komplex bildet und die Reduktion zurück zum $Fe^{2\oplus}$ verhindert.

Die Bedeutung des Eisens. Der Mensch ist auf das Eisen angewiesen. Es gehört zu den *Spurenelementen* (☞ Kap. 2.5) und wird täglich in Form von Eisen-Ionen ($Fe^{2\oplus}$, $Fe^{3\oplus}$) mit der Nahrung aufgenommen. Die Ionen liegen nicht frei vor, sondern sind an Speicher- oder Transportproteine gebunden (Ferritin, Tranferrin) und werden z.B. im *Häm* fixiert oder

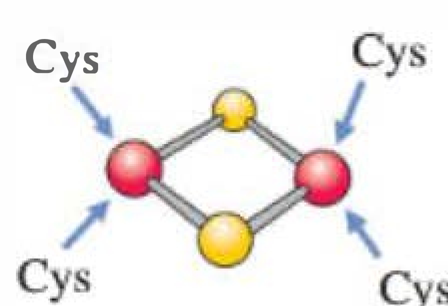
tauchen als Bestandteil von *Eisen-Schwefel-Proteinen* auf. Die Häm-Eisenproteine *Hämoglobin* und *Cytochrom c* haben Sie schon kennengelernt. Andere Beispiele sind *Myoglobin, Katalase* und alle *Peroxidasen.*

Eisen-Schwefel-Proteine

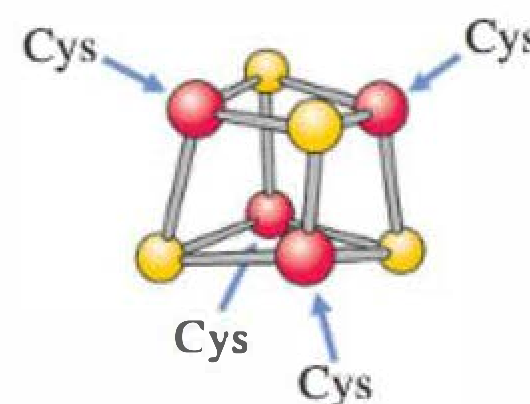
Nur für den Elektronentransport hat die Natur jedoch ein zweites, vermutlich älteres System entwickelt, die Eisen-Schwefel-Proteine. Diese enthalten fest eingebaut einen anorganischen Fe/S-Cluster mit der Komplexstruktur [2Fe + 2S] oder [4Fe + 4S]. An den Eisen-Ionen wird die jeweils dritte bzw. vierte Koordinationsstelle (mit Pfeil markiert) durch Thiolatgruppen von Cystein-Seitenketten des umgebenden Proteins besetzt. Bildlich gesprochen wird Eisen vom *Schwefel*, dem größeren Bruder des Sauerstoffs, eingehüllt und so vor dem Zugriff von Sauerstoff abgeschirmt. In dieser Clusterstruktur behalten die Eisen-Ionen ihre Fähigkeit zum Wertigkeitswechsel, d.h., es können Elektronen, die vom NADH oder $FADH_2$ kommen, in der Atmungskette weitergeleitet werden, das jeweilige Redoxpotenzial der Fe/S-Proteine ist von der Umgebung des Clusters abhängig (☛ Kap. 9.13).

Eisen-Schwefel-Cluster:

Eisen(II)
Schwefel (S^{2-})











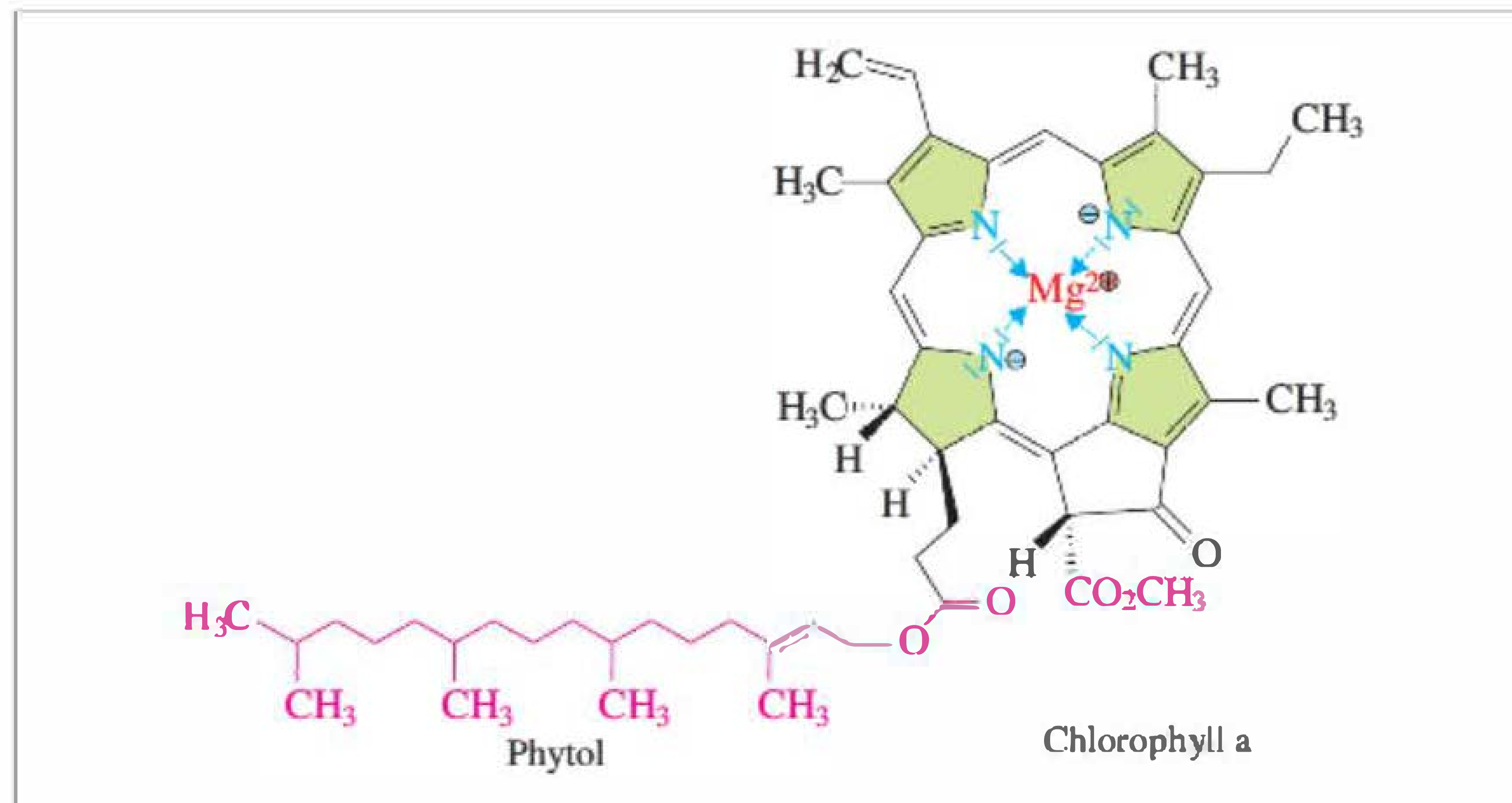
Bei Eisen gibt es ein Zuwenig und ein Zuviel

Der gesunde Erwachsene verfügt über 3–5 g Gesamteisen, von dem ca. 60 % im Hämoglobin gebunden sind. Eisen wird mit der Nahrung aufgenommen und im Duodenum (pH = 2) als Bestandteil des Hämeisens oder direkt als Fe^{3+} resorbiert. Wird zu wenig aufgenommen oder geht z. B. durch Blutungen zu viel verloren, wird zunächst der Eisenspeicher in Anspruch genommen, dann tritt eine eisendefizitäre Erythropoese auf, die in die Eisenmangelanämie mündet. Der Patient ist blass, müde, leistungsvermindert, kälteempfindlich, zeigt Haut- und Schleimhautschädigungen und wird infektanfällig. Therapeutisch gilt es, Resorptionshindernisse zu beseitigen, Blutungen zu stoppen und Eisen parenteral oder oral zuzuführen.

Eisen zeigt auch das andere „Gesicht". Dieses erscheint, sobald Eisen im oberen Dünndarm aufgrund von Enzymdefekten vermehrt resorbiert wird (bis zu 40 g Gesamteisen). Das überschüssige Eisen lagert sich in der Haut und verschiedenen Organen ab, unbehandelt führt die sog. Hämochromatose zum Tod.

Chlorophyll

Chlorophyll. Beim Chlorophyll a ist die Peripherie von Urogen-III stärker als beim Häm verändert. Als Zentral-Ion im Chelatkomplex dient Mg^{2+}, dadurch wird das System grün. Der lipophile Alkohol Phytol, mit dem die Carboxylgruppe am Ring D des Tetrapyrrolsystems verestert ist, verankert das Chlorophyll in der Thylakoidmembran der Chloroplasten. Chlorophyllmoleküle absorbieren sichtbares Licht (☛ Kap. 22.2), sammeln die Energie (Photonen) und leiten sie in das Photosynthese-Reaktionszentrum. Mg^{2+} ist gewissermaßen das „Auge" der grünen Pflanzen.



Nichtaromatische fünfgliedrige Heterocyclen. Die Hydrierung der beiden Doppelbindungen im Pyrrol bzw. Oxazol führt zu den gesättigten, d. h. nicht mehr aromatischen Heterocyclen Pyrrolidin bzw. Oxazolidin. Beide verhalten sich wie sekundäre, aliphatische Amine. Die Pyrrolidin-2-carbonsäure, das Prolin (Pro), ist die einzige der proteinogenen Aminosäuren mit einer sekundären Aminogruppe. In Peptiden steht am N-Atom des Prolins kein H-Atom mehr, d.h., von diesem N-Atom kann keine Wasserstoffbrückenbindung ausgehen. Prolin stört bei Peptiden die Ausbildung der Sekundärstruktur (☞ Kap. 19.2.4).

Prolin

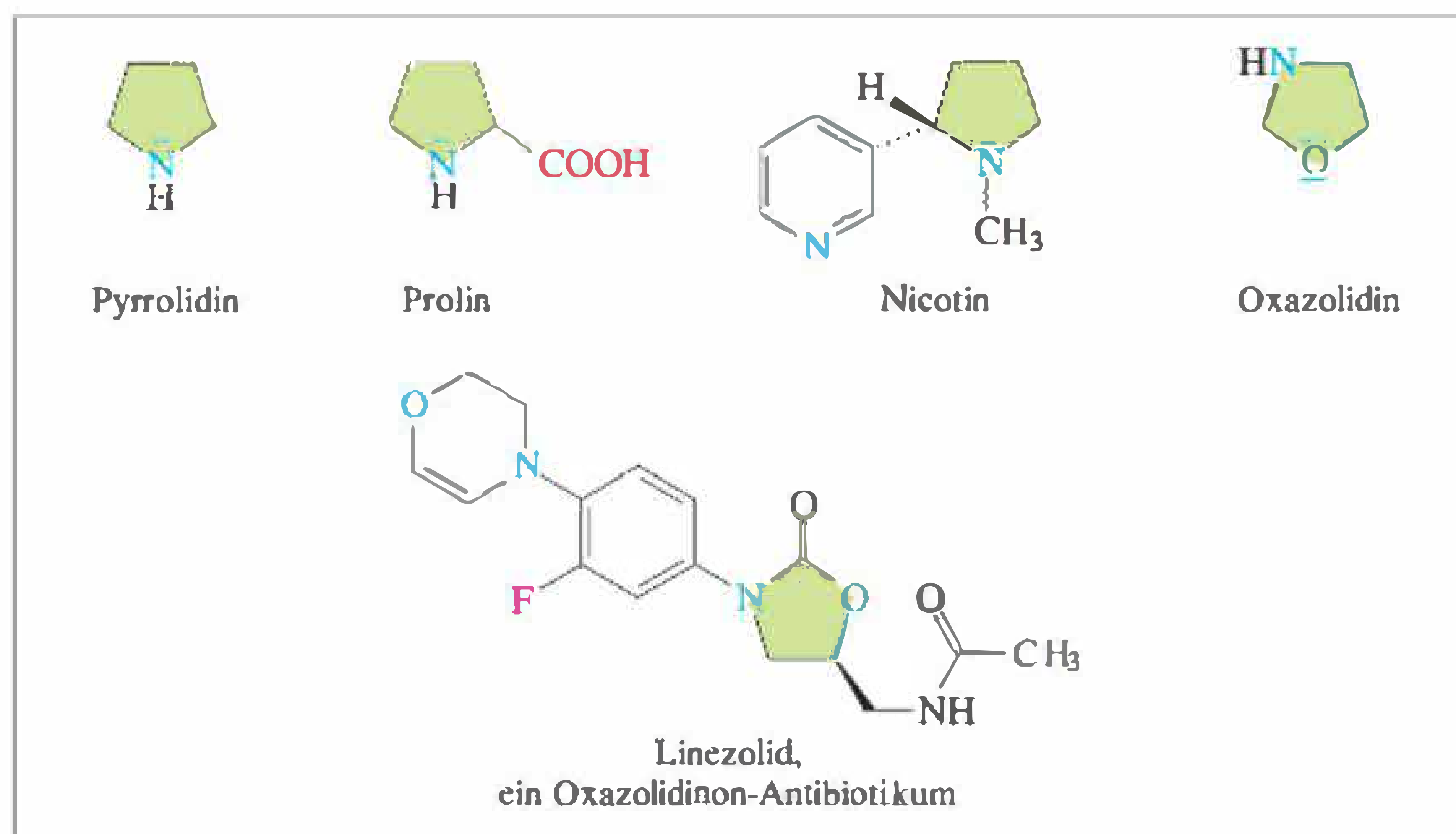
Nicotin enthält den Pyrrolidinring und zusätzlich einen sechsgliedrigen Heteroaromaten, das Pyridin. Nicotin gehört zu den pharmakologisch wirksamen, basischen Pflanzenstoffen, die man als Alkaloide bezeichnet. Weitere Beispiele dafür sind *Morphin*, *Caffein*, *Strychnin* oder *Chinin* (☞ Kap. 21.3).

Nicotin

Alkaloide

Das Antibiotikum Linezolid enthält einen Oxazolidinonring und einen weiteren sechsgliedrigen, aliphatischen Heterocyclus, der den Trivialnamen *Morpholin* (☞ Kap. 13.4, Aufgabe 2) trägt. Dies ist ein weiteres Beispiel dafür, dass viele Arzneistoffen für die Entfaltung der Wirkung Heterocyclen benötigen.

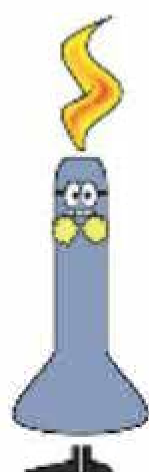
Linezolid





Nicotin – zwischen Pflanzenschutz und Krebs

Columbus hatte bei den Indianern in Amerika den Gebrauch von Tabakpflanzen bei verschiedenen Riten beobachtet und die Pflanze nach Europa mitgebracht, wo dann *Jean Nicot* am Hofe der *Katharina von Medici* ihren Anbau und ihre Verwendung vorantrieb. Die Tabakpflanze ist nur eine von vielen Pflanzen (z. B. Bärlapp- und Schachtelhalmarten), die Nicotin enthalten. Schon im 18. Jh. wurde Nicotin wegen seiner Giftwirkung auf bestimmte Schädlinge als Pflanzenschutzmittel eingesetzt.

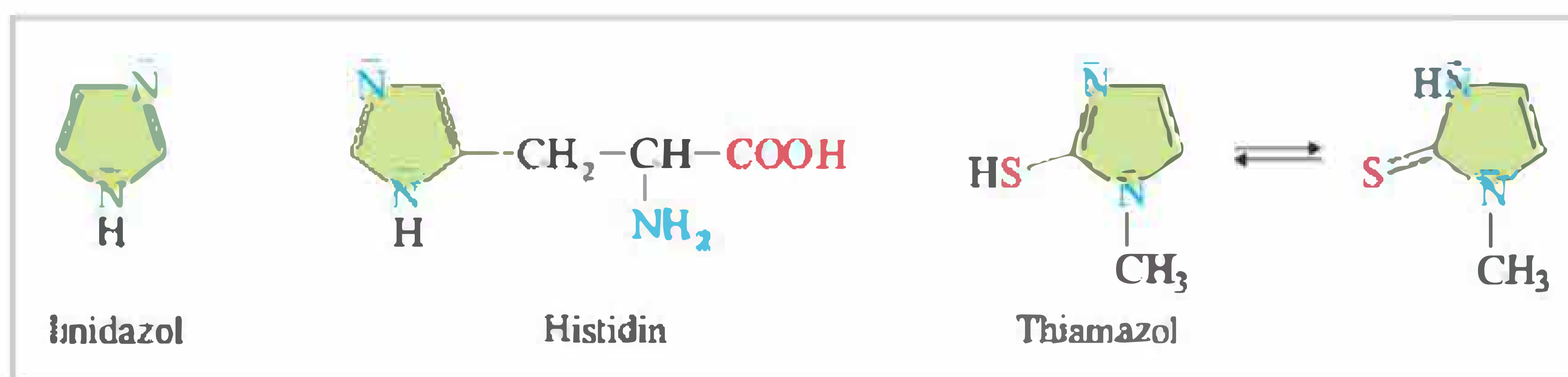


Im Tabakrauch sind neben Nicotin, Kohlenmonoxid und Teer ca. 3000–4000 Substanzen enthalten, von denen ca. 40 kanzerogen wirken. Der Nicotingehalt einer Zigarette beträgt bis zu 20 mg, von denen aber nur ein Teil in den Rauch gelangt (etwa 0,4–1,2 mg). In der Glutzone der Zigarette (ca. 900 °C) kommt es zur Pyrolyse und zum Verdampfen der Inhaltsstoffe des Tabaks. Es gelangen etwa 90% des im Rauch enthaltenen Nicotins über die Lunge ins Blut und von dort ins Gehirn, ohne vorher die Leber passiert zu haben. Alternativ kann Nicotin auch perkutan oder intestinal aufgenommen werden.

Nicotin wirkt über *Nicotinrezeptoren* erregend, in höheren Dosen lähmend auf die *vegetativen Ganglien*. Folgen der akuten Giftwirkung sind z. B. Blässe, Schwindel, Kopfschmerzen, Koliken, Brady- bis Tachykardie sowie Hyper- oder Hypotonie mit Sehstörungen. Für den Erwachsenen ist eine Dosis von 40–60 mg Nicotin tödlich, für einen Säugling oder ein Kleinkind ist schon der Verzehr einer Zigarettenkippe bedrohlich. Krebserzeugend (kanzerogen) sind vor allem die aus dem Nicotin gebildeten Nitrosamine. Die Abhängigkeit vom Tabakrauchen hat eine stoffliche (Nicotin) und eine psychische Komponente, deren Anteile unterschiedlich bewertet werden.

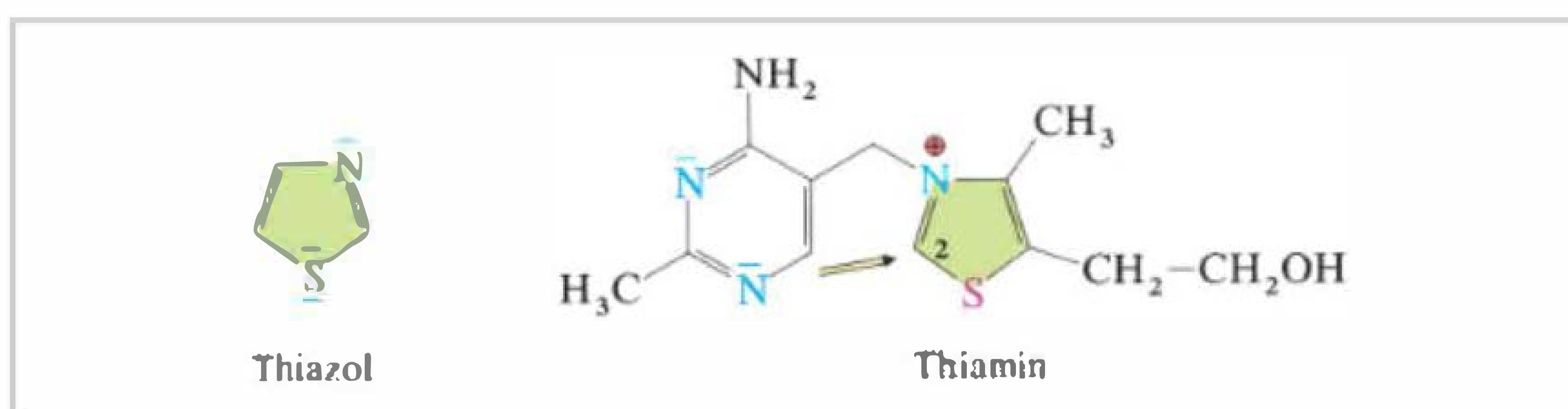
Histidin

Histidin. Imidazol ist Bestandteil der proteinogenen Aminosäure Histidin (His). Die NH-Gruppe des fünfgliedrigen aromatischen Heterocyclus reagiert *sauer*, während das zweite N-Atom im Ring als Base fungieren kann. Genutzt wird dieser *amphotere Charakter* bei Enzymen, die Histidin im aktiven Zentrum enthalten und Reaktionen katalysieren, bei denen die Protonierung/Deprotonierung eine Rolle spielt (☞ Kap. 19.1.7). Auch das Thyreostatikum Thiamazol ist ein Imidazolderivat. Es wird zur Behandlung einer Schildrüsenüberfunktion eingesetzt.



Vitamin B₁ (Thiamin)

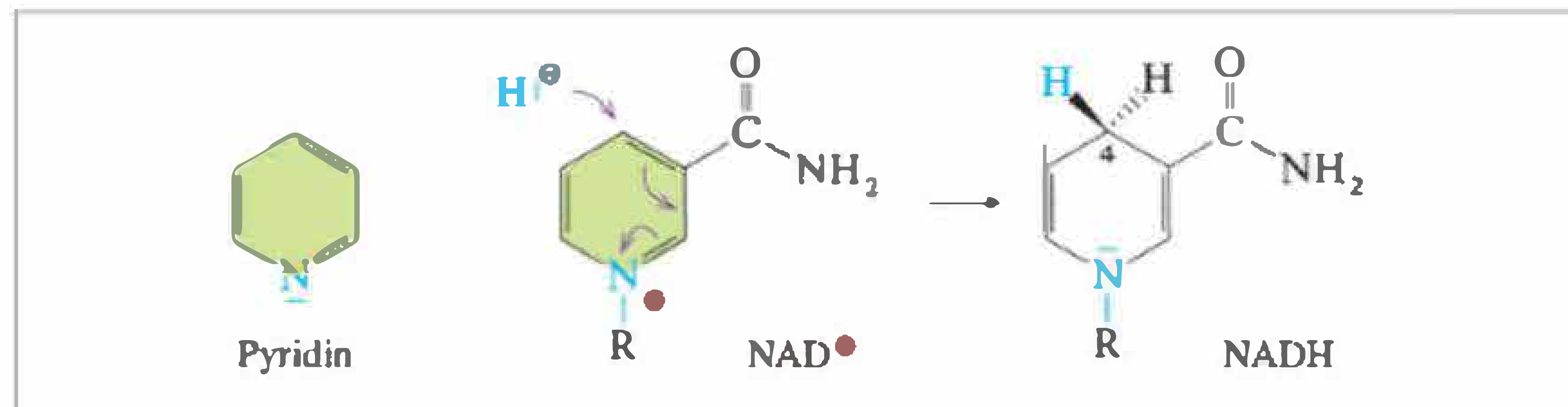
Vitamin B_1. *Thiazol* ist zusammen mit dem noch zu besprechenden Pyrimidinring im Vitamin B_1 (Thiamin) enthalten. Das durch Pfeil markierte C-2 wird nach Deprotonierung nucleophil und kann dann z. B. das elektrophile Zentrum einer Carbonylgruppe angreifen. Als *Thiaminpyrophosphat* (TPP) ist es Coenzym bei der *oxidativen Decarboxylierung*, z. B. durch die *Pyruvat-Dehydrogenase* (Pyruvat zu Acetyl-CoA). Auch Penicillin (☞ Kap. 16.2.6) enthält Stickstoff und Schwefel in einem Fünfring (Thiazolidin), der jedoch gesättigt und daher nichtaromatisch ist.



21.2 Sechsgliedrige Heterocyclen

Pyridin

Pyridin. Ersetzt man im Benzol eine CH-Gruppe durch Stickstoff, bleibt die Aromatizität des Ringes erhalten, es ist das Stickstoffanalogon des Benzols entstanden, das **Pyridin** (Azabenzol). Da das N-Atom noch über ein freies Elektronenpaar verfügt, reagiert Pyridin basisch. Der Aromat ist aufgrund der Elektronegativität des N-Atoms elektronenärmer als Benzol.

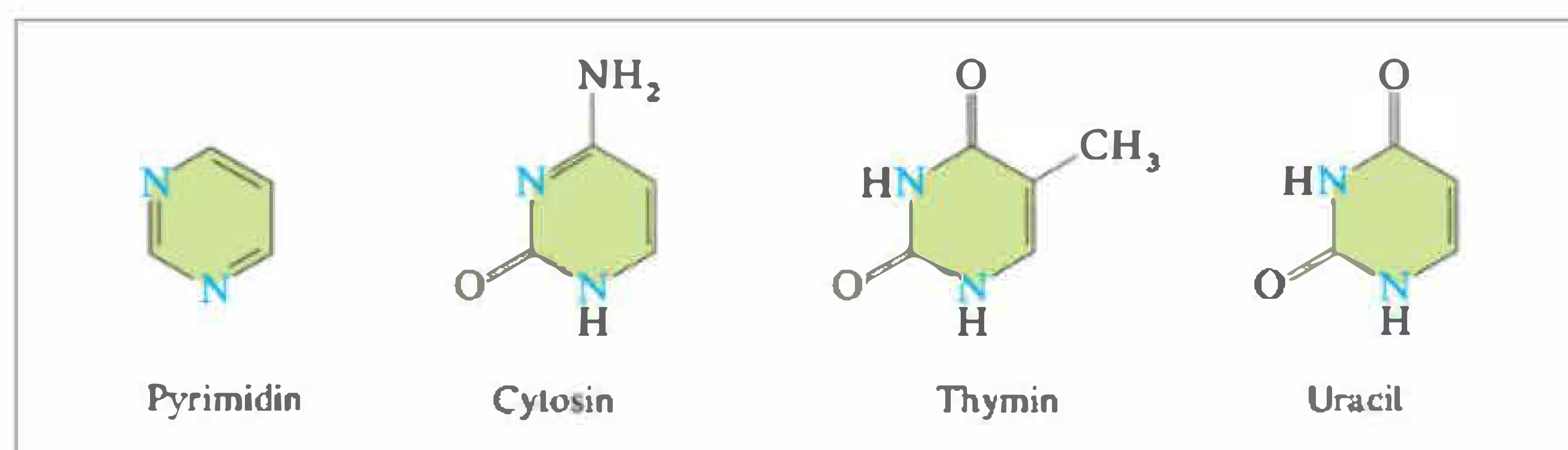


Nicotinamid

Nicotinamid. Das Amid der Pyridin-3-carbonsäure, das sog. Nicotinamid, ist das wichtigste Pyridinderivat im Stoffwechsel. Es ist Baustein des Coenzyms $NAD^{\oplus}$ (vollständige Formel siehe Aufgabe 15), das bei Redoxreaktionen eine Rolle spielt, die mit einer Wasserstoffübertragung einhergehen. Im $NAD^{\oplus}$ ist der Pyridin-Stickstoff quarternisiert, d. h., der Aromat ist noch elektronenärmer als das Pyridin selbst und kann mit einem Nucleophil reagieren. Als Nucleophil tritt im aktiven Zentrum der *Oxidoreduktasen* das Hydrid-Ion ($H^{\ominus}$) auf, das z.B. aus dem Ethanol stammt und sich am Pyridinring, wie angegeben, am NADH anlagert. Der Übertragung eines Hydrid-Ions folgt die Freisetzung einen Protons, sodass Ethanol insgesamt 2 H ($H^{\ominus} + H^{\oplus}$) abgibt, die das $NAD^{\oplus}$ im Enzym „verarbeitet" ($NAD^{\oplus} + 2\,H \longrightarrow NADH + H^{\oplus}$). Die Abgabe von 2 H ist eine *Oxidation*, die Aufnahme eine *Reduktion*.

Pyrimidin

Pyrimidin enthält zwei Stickstoffatome im aromatischen Sechsring. Es ist wie Pyridin giftig. Die wichtigsten Derivate dieser Base sind Cytosin (C), Thymin (T) und Uracil (U), die als Bausteine in den *Nucleinsäuren* eine Rolle spielen. Die Carbonylgruppe zwischen den beiden N-Atomen verwandelt den linken Molekülteil in ein Harnstoffderivat, wodurch die Toxizität des Pyrimidins aufgehoben wird. Auch die als Schlafmittel und Narkotika verwendeten Barbiturate (☞ Kap. 17.1) sind Pyrimidinderivate.

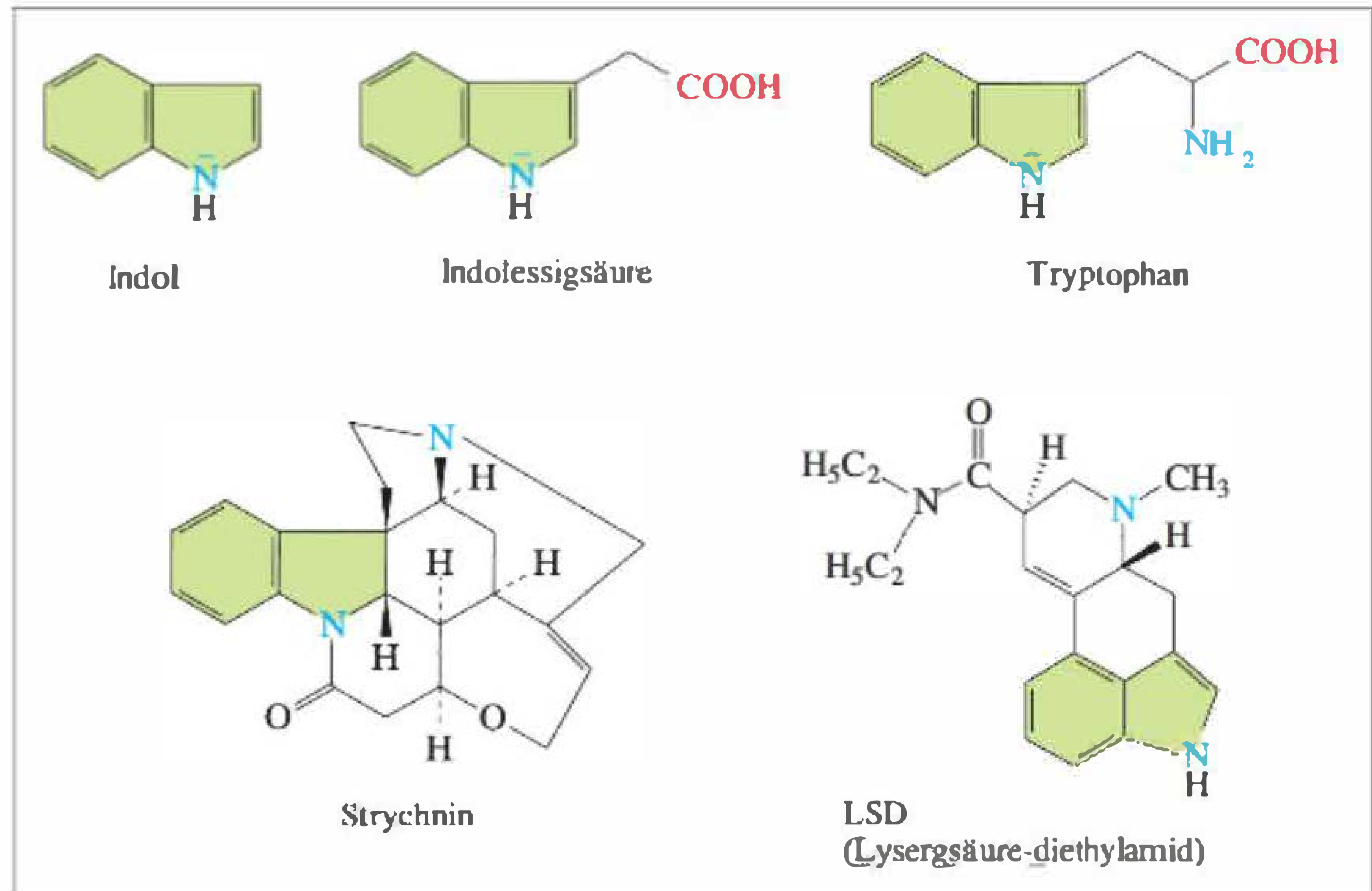


21.3 Mehrkernige Heterocyclen

Tryptophan

Indol. Viele heterocyclische Verbindungen enthalten mehrere Ringe, man spricht von *mehrkernigen Heterocyclen*. Im Indol z. B. sind *Pyrrol* und *Benzol* durch eine gemeinsame Seite miteinander verbunden, es liegt ein *anelliertes Ringsystem* vor. Das Indolsystem ist in der proteinogenen Aminosäure Tryptophan (Trp, W) und im Phytohormon *Indolessigsäure* enthalten. Die meisten Indolderivate findet man bei den Alkaloiden, den basischen Pflanzen- und Pilzinhaltsstoffen, die durch vielfältige pharmakologische Wirkungen auffallen. Indol-Alkaloide entstehen im Sekundärstoffwechsel der Organismen aus Tryptophan. Beispiele sind das extrem bitter schmeckende, giftige *Strychnin* aus der Brechnuss und die

Mutterkorn-Alkaloide aus einem Pilz, die z.B. gefäßkontrahierend wirken (Bsp.: *Ergotamin*) und bei deren Hydrolyse *Lysergsäure* entsteht. Das Diethylamid der Lysergsäure ist das *Halluzinogen* LSD.





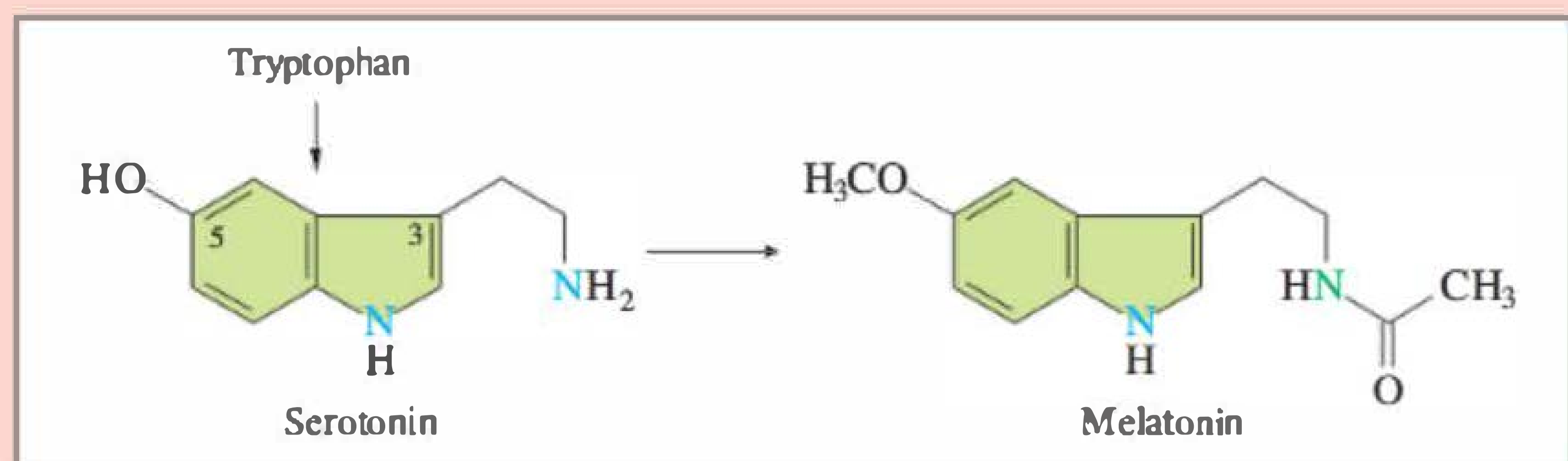
Serotonin und Melatonin. Nachtarbeit als Diabetes-Risiko?

Serotonin

Serotonin (5-Hydroxytryptamin, 5-HT) greift als Gewebshormon und Neurotransmitter über verschiedene 5-HT-Rezeptoren an mehreren Stellen in den Stoffwechsel ein und führt dosisabhängig zu Vasodilatation bzw. Vasokonstriktion, regt die Peristaltik an und beeinflusst die Signalübertragung im ZNS. Die Pathogenese der Migräne wird auf eine unausgewogene Regulation der 5-HT-Rezeptoren im ZNS zurückgeführt. Bei Depressionen werden Medikamente eingesetzt, die die Wiederaufnahme von Serotonin im synaptischen Spalt hemmen und dadurch die Serotoninkonzentration lokal erhöhen. Serotonin entsteht aus der essentiellen Aminosäure Tryptophan durch Hydroxylierung an C-5 und Decarboxylierung.

Melatonin

In der Epiphyse des ZNS kann Serotonin durch N-Acetylierung und anschließende O-Methylierung in Melatonin verwandelt werden. Diese Reaktion ist lichtabhängig, d.h., sie läuft bevorzugt nachts ab, Tageslicht blockiert sie. Man vermutet schon lange, dass Melatonin den zirkadianen Rhythmus, d.h. die innere „biologische Uhr" des Menschen, die im *suprachiasmatischen Nukleus* (SCN) des Hypothalamus angesiedelt ist, steuert.

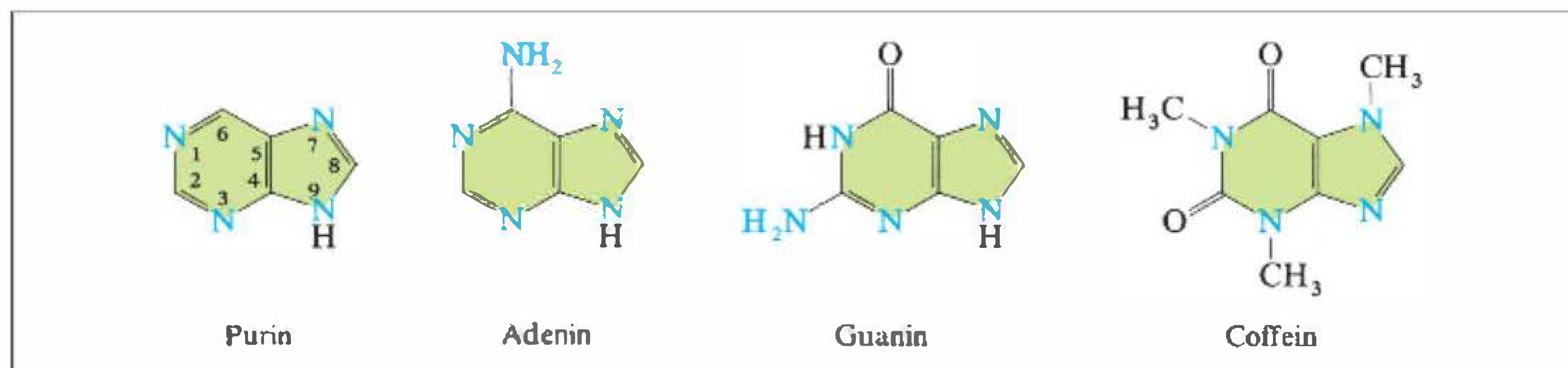


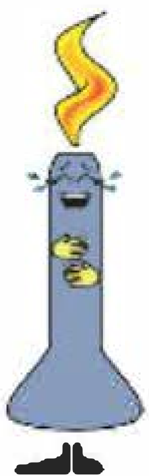
Gewebshormone und Neurotransmitter sind im menschlichen Körper vernetzt, die Zusammenhänge werden jedoch nur partiell verstanden. Z. B. beeinflusst Melatonin die neurophysiologischen Abläufe, die Lernprozesse und das Gedächtnis betreffen. Ein anderes Beispiel ist der Melanin-Insulin-Antagonismus, d.h., auch die Insulinsekretion unter-

liegt dem zirkadianen Rhythmus. Bei einem hohen Melatonin-Serumspiegel (morgens) ist wenig Insulin da und umgekehrt. Wird der Tag-/Nacht-Rhythmus permanent gestört, erhöht sich das Diabetesrisiko.

Purin

Purin. Jetzt lernen wir ein Ringsystem kennen, das zwei anellierte aromatische Heterocyclen (Pyrimidin und Imidazol) enthält. Diese Base trägt den Namen Purin. Wichtige Purinbasen sind Adenin (A) und Guanin (G), die als Bausteine der Nucleinsäuren eine Rolle spielen. Ein anderes Purinderivat ist das Coffein, ein Alkaloid aus der Reihe der Methylxanthine. Beim Coffein sind drei der Stickstoffatome methyliert und der Pyrimidinring trägt zwei Sauerstoffatome, die Teil eines Säureamid-Systems sind. Auch die *Harnsäure* (☞ Kap. 17.1) ist ein Purinderivat.







Coffein macht munter

Coffein, eine in Kaffeebohnen, Teeblättern, Kolanüssen und Mateblättern enthaltene Purinbase, wirkt u. a. anregend auf die Großhirnrinde. Dort blockiert Coffein Adenosinrezeptoren, die sonst von Adenosin besetzt werden. *Adenosin* sammelt sich normalerweise während der Wachphasen an und bewirkt durch Bindung an die Rezeptoren, dass wir uns zunehmend müde fühlen. Auch Baldrian ist in der Lage, sich an diese Rezeptoren zu binden, und wirkt synergistisch zum Adenosin. Der Gegenspieler Coffein macht wach und kann bei Überdosierung, dem „Coffeinismus", zu zentraler Erregung mit Tachykardie und Schlaflosigkeit führen. Neuere Untersuchungen zeigen, dass ein regelmäßiger moderater Kaffeekonsum eine DNA-protektive Wirkung hat und damit beispielsweise das Risiko, an Krebs zu erkranken, vermindert wird.

21.4 Nucleinsäuren

DNA, RNA

Nucleinbasen

Die Information für Wachstum und Vermehrung sowie viele andere Eigenschaften eines Lebewesens werden durch zwei Typen von Nucleinsäuren vermittelt: Desoxyribonucleinsäure (DNA) als eigentliche Erbsubstanz im Zellkern und Ribonucleinsäure (RNA), die benötigt wird, um die Information der Erbsubstanz in die Proteinbiosynthese einzubringen. Wir haben inzwischen alle Bausteine kennen gelernt, die in den Nucleinsäuren vorkommen: Nucleinbasen vom Purin- und Pyrimidintyp, Zucker aus der Reihe der Pentosen (D-Ribose, 2-Desoxy-D-ribose) und Phosphorsäure, die als Phosphorsäurediester die Zucker verbindet. Die Zusammensetzung und Namengebung der Polynucleotid-Bausteine verdeutlicht Abb. 21/1.

Nucleoside

Nucleotide

Die Nucleinbasen mit einer β-N-glykosidisch gebundenen Pentose bezeichnet man als Nucleoside. Aus Adenin und Ribose entsteht *Adenosin*, mit den anderen RNA-Basen entsprechend *Guanosin*, *Cytidin* und *Uridin*. Mit den DNA-Basen kommt man zu *Desoxyadenosin* (dA), *Desoxyguanosin* (dG), *Desoxycytidin* (dC) und *Desoxythymidin* (dT). Sind die Nucleoside an der 5'-OH-Gruppe der Pentose mit Phosphorsäure verestert, entstehen die Nucleotide, die unmittelbaren Biosynthesebausteine der Polynucleotide. Aus Adenosin wird *Adenosinmonophosphat* (AMP, Adenylat), aus *Desoxyadenosin* (dA) wird Desoxyadenosinmonophosphat (dAMP). Entsprechend führen die anderen Nucleoside zu den Bau-

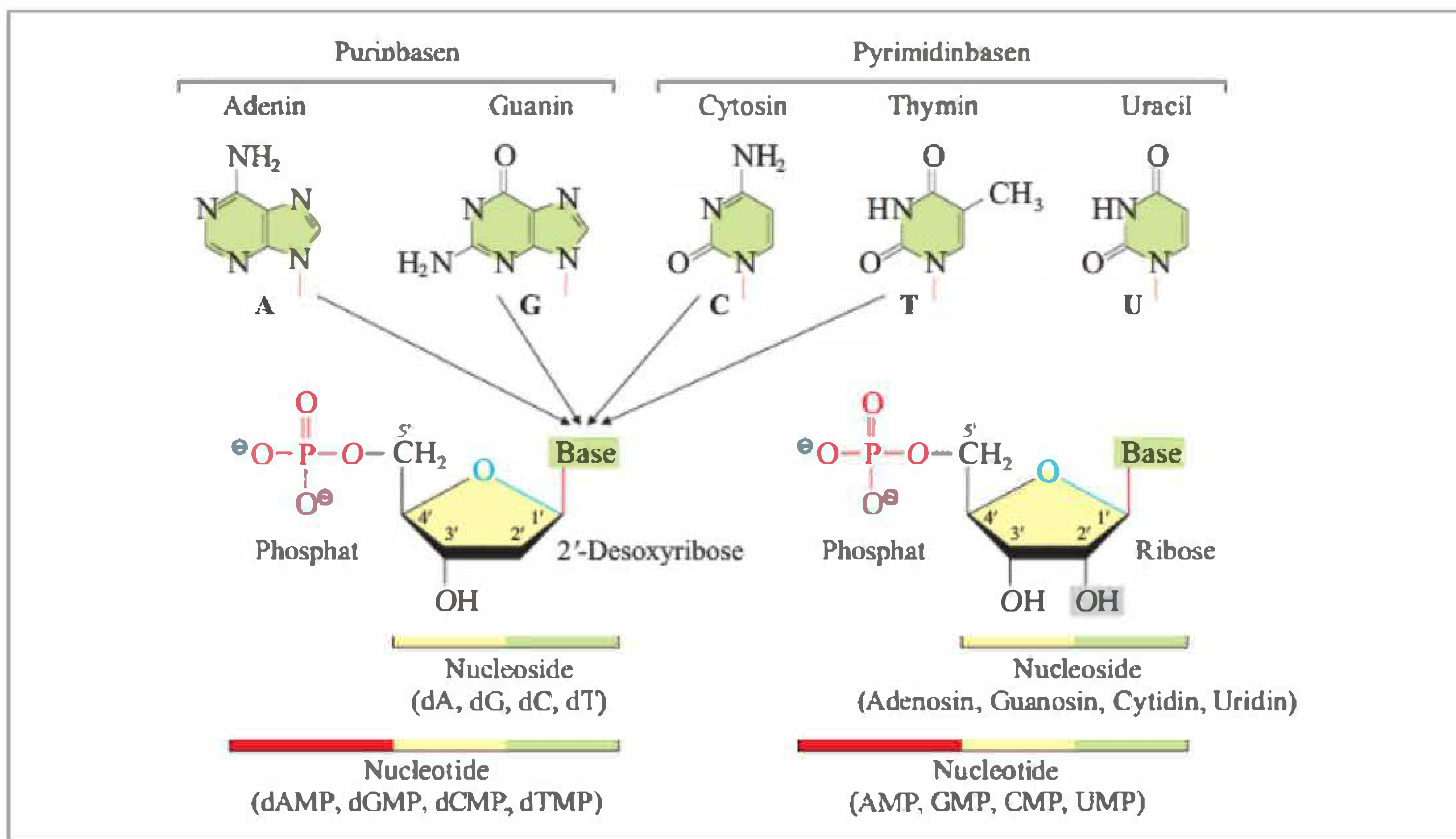


Abb. 21/1 Bausteine der DNA und RNA. Von den jeweils vier Nucleinbasen kommen drei, nämlich A, G und C, bei beiden vor, die vierte, eine Pyrimidinbase, ist Thymin (T) bei der DNA und Uracil (U) bei der RNA.

steinen GMP (Guanylat), CMP (Cytidylat) und UMP (Uridylat) bzw. dGMP, dCMP und dTMP (Desoxythymidylat).

Die Phosphorsäure liegt im Zellmilieu als Anion vor, deshalb bezeichnet man die Nucleotide als Phosphate. Für die Anionen verwendet man oft eine kürzere Bezeichnung, die Sie in Klammern hinter den Abkürzungen finden. Beispiel: Aus AMP wird *Adenylat*, aus dAMP wird Desoxyadenylat.

DNA

Polynucleotide. In der DNA (engl. *deoxyribonucleic acid*, Abb. 21/2) liegt *2-Desoxy-D-ribose* als Furanose vor, diese wird in 3'- und 5'-Stellung über *Phosphorsäurediester*-Gruppen zu langen Ketten verknüpft. Ausgangspunkt für die Verknüpfung der Nucleoside sind die jeweiligen Nucleosidtriphosphate (z.B. dATP), die unter Abspaltung von Pyrophosphat die Verknüpfung zur 3'-OH-Gruppe herstellen. So entsteht das Phosphorsäurediester-Rückgrat der DNA. Am anomeren C-1' der Zucker sind die vier Nucleinbasen Adenin (A), Cytosin (C), Guanin (G) und Thymin (T) *β-N-glykosidisch* gebunden (violett markiert). In ihrer Aufeinanderfolge (Sequenz) an der Zuckerphosphatkette verbirgt sich die genetische Information, die bei Bedarf abgerufen werden kann.

RNA

Die RNA (engl. *ribonucleic acid*, Abb. 21/2) ist analog gebaut. Der Zuckerbaustein ist hier jedoch D-Ribose, d.h., im Vergleich zur DNA kommt die OH-Gruppe an C-2' dazu, und bei den *Nucleinbasen* ist Thymin durch Uracil (U) ersetzt. Die Messenger-RNA (mRNA) z.B. dient als Matrize bei der Proteinbiosynthese, immer drei aufeinander folgende Basen (Basentriplett) geben die Information für eine bestimmte Aminosäure im Protein.

Die Basen zweier DNA-Ketten bilden untereinander Wasserstoffbrückenbindungen aus, und zwar treten *Adenin* mit *Thymin* und *Guanin* mit *Cytosin* in Wechselwirkung. Die Basen erkennen sich gegenseitig. Eine optimale Zahl von H-Brücken gibt es, wenn die zweite Kette zur ersten komplementär ist, dass also jeder Base in Kette 1 der passende Partner in Kette 2 gegenübersteht.

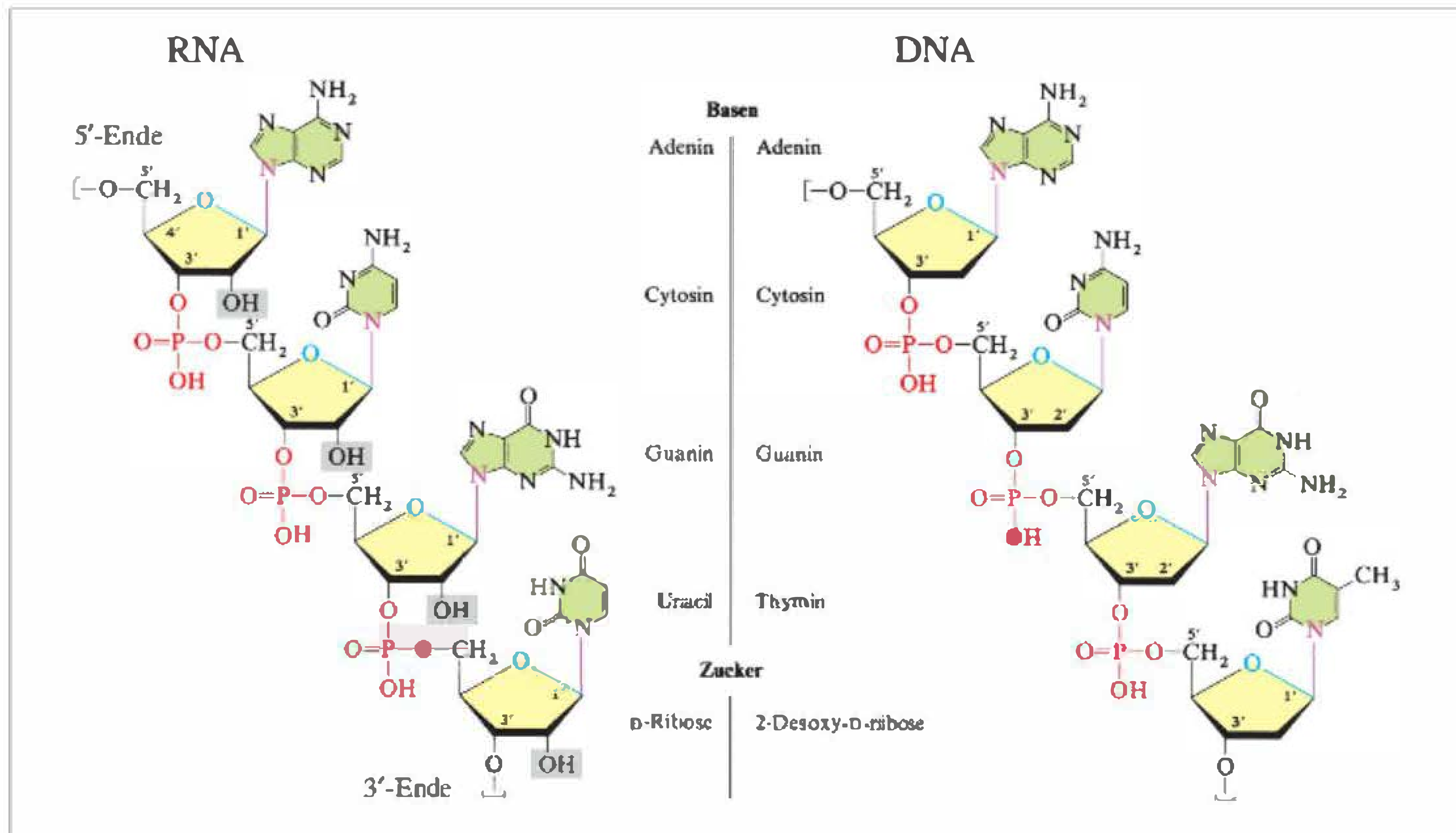
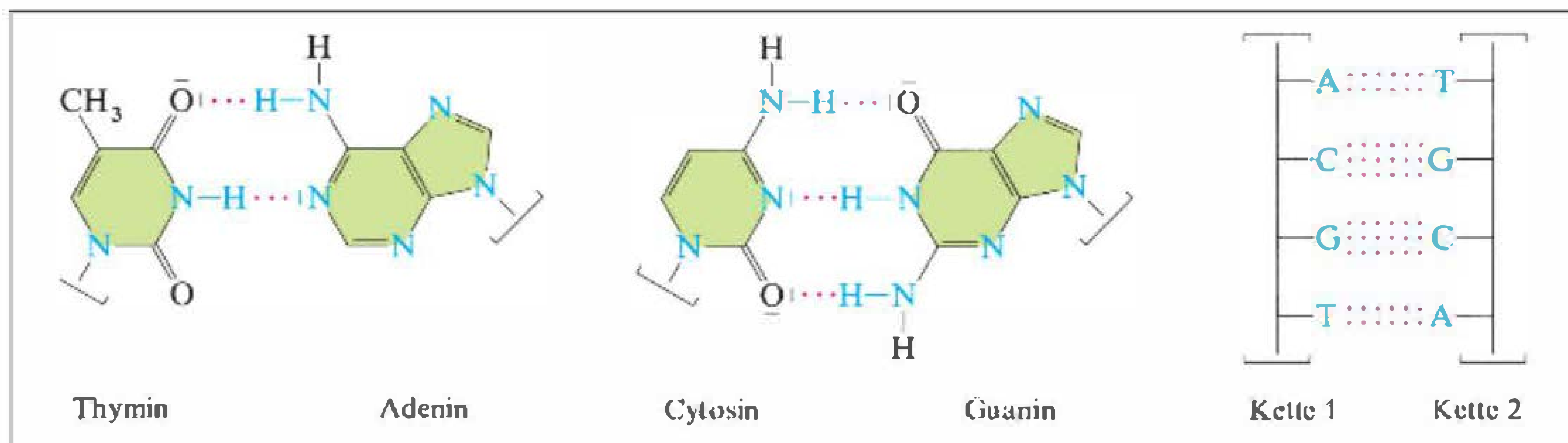


Abb. 21/2 Ausschnitt aus der Kette einer Ribonucleinsäure (RNA) und Desoxyribonucleinsäure (DNA).



Basenpaarung
Doppelhelix

Solchermaßen „gepaarte", doppelsträngige DNA-Ketten sind ineinander verdreht und bilden die sog. Doppelhelix (Abb. 21/3 A), in deren Inneren die Basen stehen und durch die hydrophilen, bei pH = 7 negativ geladenen Phosphorsäurediester-Gruppen gegen das Lösungsmittel Wasser abgeschirmt werden. Die Molekülmasse der gesamten DNA des Menschen beträgt etwa 10^{10} Da, was $3{,}2 \cdot 10^9$ Basenpaaren entspricht. Das größte Chromosom des Menschen als Einzelmolekül besteht nur aus 247 199 719 Basenpaaren (= 247 Mbp = $2{,}4710^8$ bp). Die RNA-Ketten sind überwiegend *einzelsträngig*, können aber mit komplementären Basen derselben Kette in Wechselwirkung treten, sodass durch Faltungen der Kette komplexe Raumstrukturen entstehen (Abb. 21/3 B).

Triplett-Code

Genetischer Code. Die *Nucleinbasen* sind wie die Buchstaben einer Sprache, die die Natur zur Informationsübertragung entwickelt hat. Der genetische Code bedeutet, dass drei aufeinander folgende Basen (Triplett) für eine bestimmte Aminosäure (z. B. GCA = Alanin) eines Proteins stehen. Es gibt auch Tripletts, die als *Start*- oder *Stopp-Codon* dienen. Die Sequenzierung des Humangenoms mit $3{,}2 \cdot 10^9$ Basenpaaren war ein Meilenstein der Genomforschung im Jahre 2001. Die eigentliche Arbeit beginnt nun jedoch erst, weil die 20000–40000 Gene des Menschen bisher auch nicht annähernd in ihrer Funktion zuge-

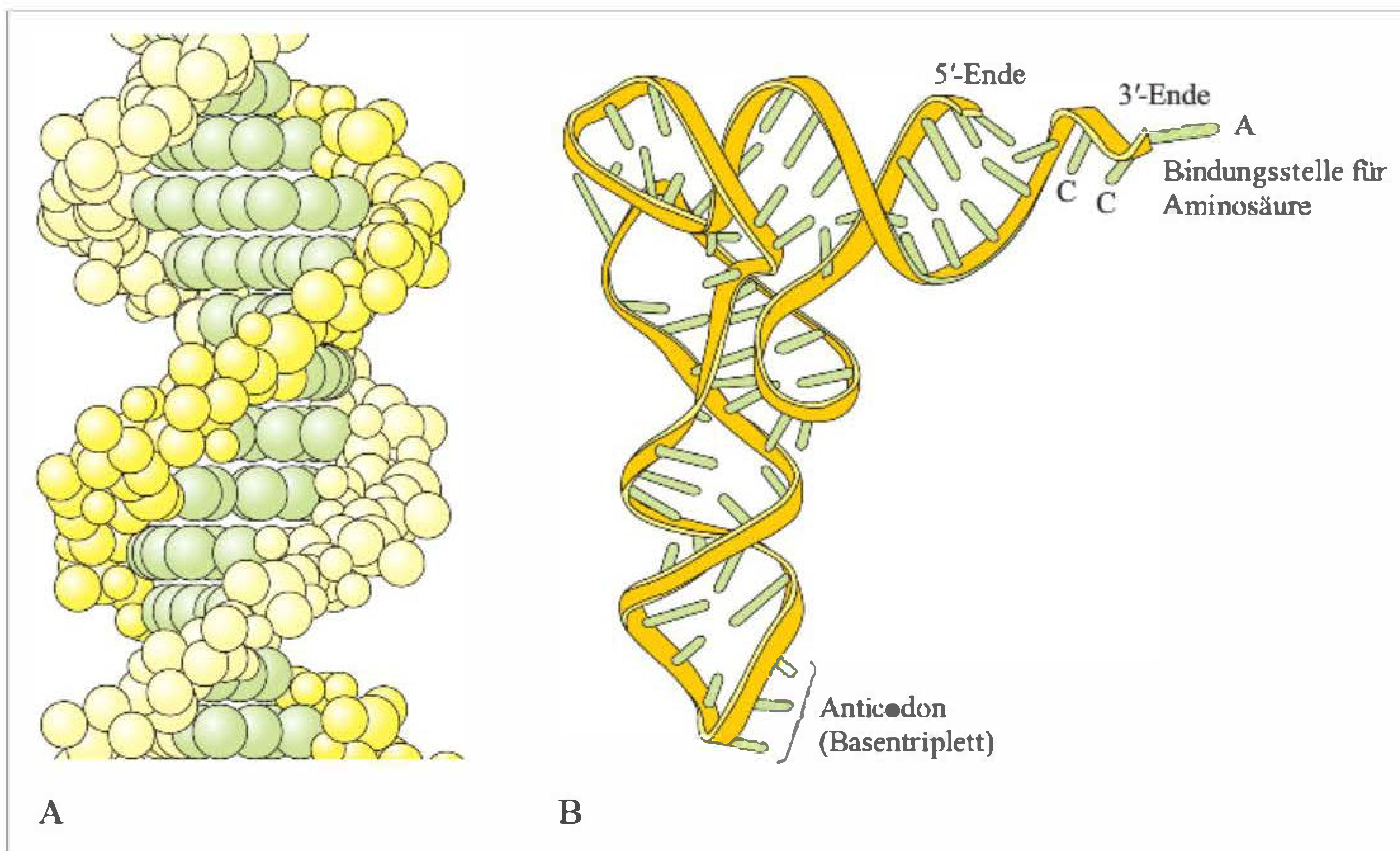


Abb. 21/3 Ausschnitt einer DNA-Doppelhelix (A) und einer einzelsträngigen Transfer-RNA (tRNA, B). Die grünen Kugeln bzw. Stäbe markieren die Basen, die gelben Kugeln bzw. die gelbe Schleife das Zuckerphosphat-Rückgrat.

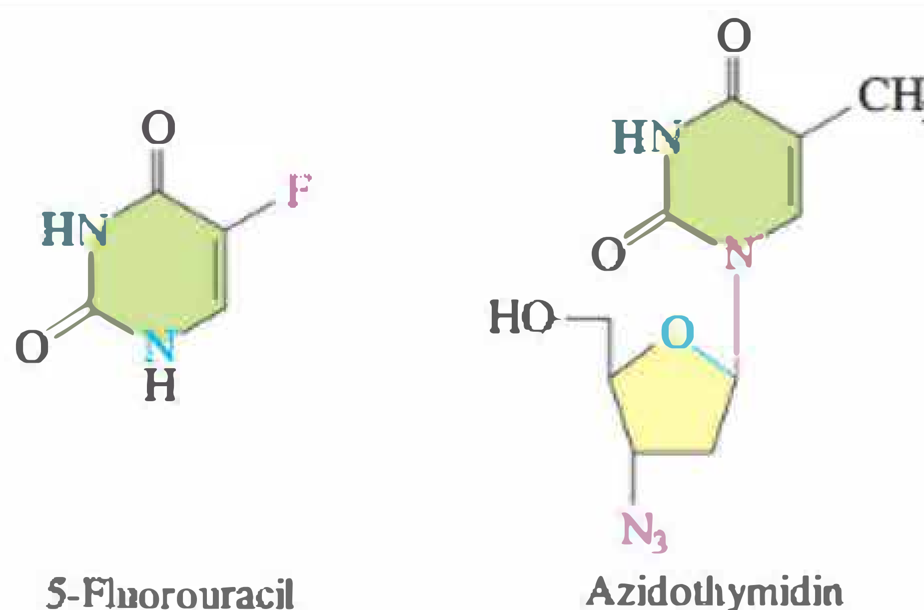
ordnet sind und auch keineswegs verstanden wird, wie ihre Expression reguliert wird oder wie aus einer linearen Informationskette die dreidimensionale Gestalt eines Menschen mit den unterschiedlichen individuellen Zügen, der Intelligenz und des Charakters entstehen kann.



Nucleinsäuren als Angriffsorte für Arzneimittel

Die Neusynthese der DNA bei der Zellteilung *(Replikation)* bzw. die Umsetzung von DNA in mRNA *(Transkription)* auf dem Weg zu den Proteinen sind zwei wichtige Prozesse. Es gibt Arzneimittel, die diesen unverzichtbaren Ablauf stören. Häufig handelt es sich hier um heterocyclische Verbindungen.

5-Fluorouracil (5-FU) ist ein Analogon von Uracil und wird als „falscher Baustein" in die RNA eingebaut. Außerdem hemmt es die Biosynthese von dTMP aus dUMP. Dies wird in der Krebs-*Chemotherapie* genutzt, um Tumorzellen zum Absterben zu bringen. Da auch gesunde Zellen beeinträchtigt werden, treten erhebliche Nebenwirkungen auf.

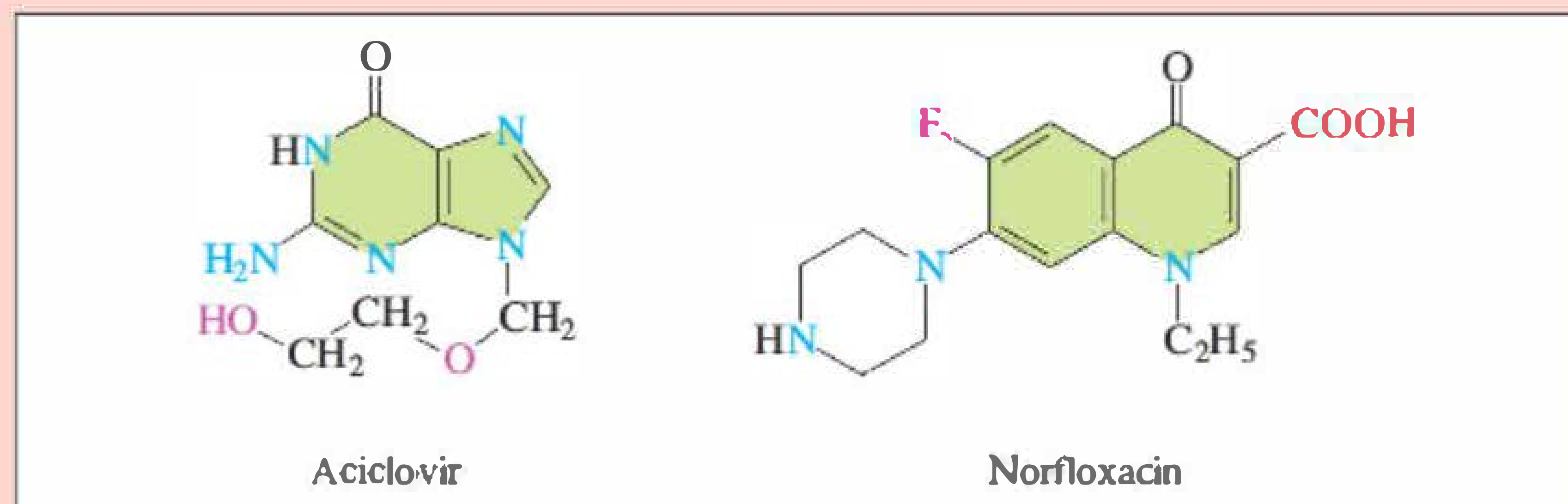


AZT

Azidothymidin (AZT) verhindert bei *Retroviren* (z.B. HIV = Human-Immundefizienz-Virus) das Umschreiben von RNA in DNA (reverse Transkription). Es verzögert die Ausbreitung von HIV nach der Infektion, wirkt jedoch weder vorbeugend, noch kann es die einmal eingetretene HIV-Infektion heilen.

Aciclovir, ein Guaninderivat, wirkt auf *Herpes-simplex-Viren* (HSV). Es verhindert die DNA-Replikation vornehmlich in den Körperzellen, die von HSV infiziert sind. Aciclovir wird in diesen Zellen durch *Kinasen* in ein *Triphosphat* umgewandelt und in die wachsende DNA anstelle von *Desoxyguanosin* eingebaut, dies führt zum Kettenabbruch.

Norfloxacin gehört zu den *Fluorchinolonen*, es ist antibakteriell wirksam und wird z.B. bei Harnwegsinfektionen eingesetzt. Das Antibiotikum ist ein Gyrasehemmer und schaltet die bakterielle DNA-Gyrase aus. Gyrasen öffnen und schließen die Pentosephosphatbindungen und verändern so die Verdrillung der DNA, was für die Replikation der Bakterien lebenswichtig ist.

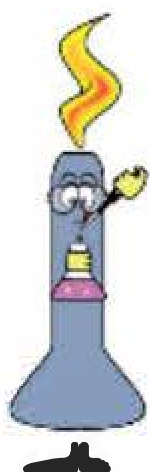


Aciclovir Norfloxacin

CRISPR-Cas

CRISPR-Cas-System. Seit einiger Zeit geistert diese merkwürdige Abkürzung nicht nur durch die Fachliteratur, sondern auch durch die Tagespresse. Das Interesse erwächst aus der Erwartung, dass man mit diesem System möglicherweise sehr gezielt Gen-Veränderungen beim Menschen vornehmen und dadurch Erbkrankheiten, Krebs oder Aids behandeln kann. Worauf gründen diese Hoffnungen?

Ausgangspunkt sind die Bakterien. Bei ihnen wurde ein „adaptives Immunsystem" entdeckt, d.h., die Bakterien können z.B. bei einer Virusinfektion das CRISPR-Cas-System aktivieren, sodass die Virus-DNA erkannt und von einer *Nuclease* gezielt zerschnitten wird. Als *CRISPR (clustered regularly interspaced short palindromic repeats)* bezeichnet man sich wiederholende DNA-Abschnitte mit eingefügten Virus-DNA-Stücken vorangegangener Infektionen. Jede Fremd-DNA hinterlässt somit in der Bakterien-DNA eine „Erinnerung". Diesen Abschnitten benachbart (CRISPR-associated = *Cas*) befindet sich die Information für ein Enzym, das DNA zerschneiden kann *(Nuclease)*. Der Mechanismus dieser Abwehrreaktion wurde jüngst aufgeklärt. Das Überraschende dabei war, dass die CRISPR-DNA mit *virusspezifischem Spacer* letztlich dafür sorgt, dass das CRISPR-Cas-System die Virus-DNA erkennt und schneidet, bei erneuter Virusinfektion wird rasch eine kürzere RNA *(cr-RNA)* bereitgestellt, die die Proteine des CRISPR-Cas-Systems zur Fremd-DNA leitet. Die cr-RNA ist wie ein „Spürhund", der das ihm einprogrammierte Ziel findet.



Das *CRISPR-Cas-System* ist ein programmierbares „Schneidewerkzeug", das auch auf die humane DNA angesetzt werden kann. Wenn der Gen-Abschnitt, der eine Erbkrankheit auslöst, bekannt ist, benötigt man eine maßgeschneiderte cr-RNA, die diesen Abschnitt erkennt und die humane DNA an dieser Stelle schneidet. An der Schnittstelle müssten mit anderen genetischen Hilfsmitteln Veränderungen vorgenommen und die losen Enden wieder zusammengefügt werden. Der genetische Defekt wäre beseitigt. Das ist die Vision, an der viele Forscher zurzeit arbeiten.

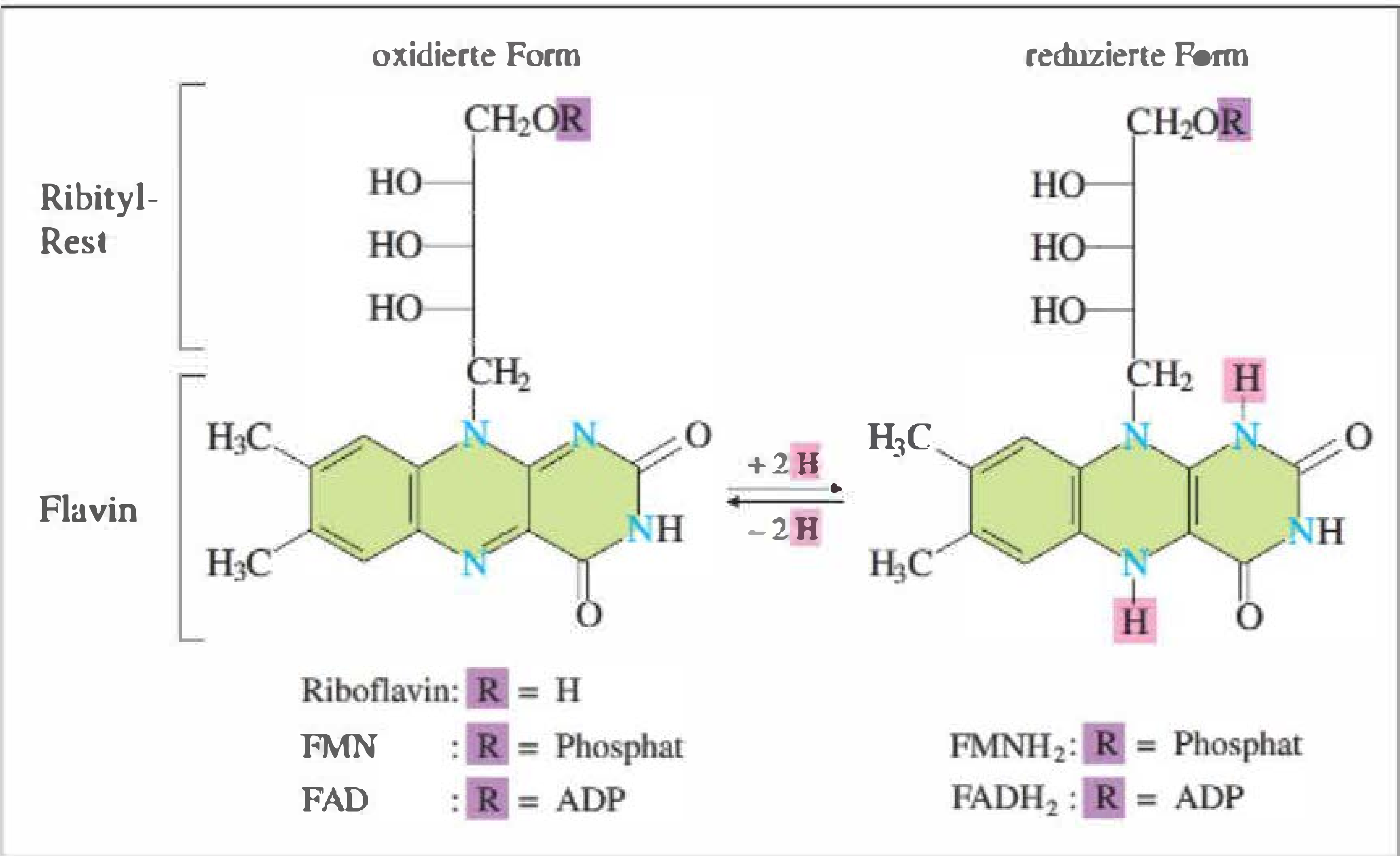
Eine Gentherapie für Erbkrankheiten hat zunächst etwas Verlockendes. Die Wissenschaftler werden den Weg dahin bereiten. Das CRISPR-Cas-System ist deshalb so attraktiv, weil es punktgenau arbeitet und bei geringem Kostenaufwand einfach zu handhaben ist. Sobald das System steht, ergeben sich zahlreiche ethische Fragen, auf die die Gesellschaft bisher nicht vorbereitet ist. Aus guten Absichten kann Missbrauch werden, und was ist, wenn beim Menschen durch sog. Off-target-Effekte unbeabsichtigte Veränderungen eintreten?

21.5 Riboflavin und Folsäure

Vitamine sind entsprechend der enthaltenen funktionellen Gruppen schon in verschiedenen Kapiteln aufgetaucht. Darunter waren die **fettlöslichen** Vitamine A (☞ Kap. 14.6), D_3, E (☞ Kap. 13.1.4) und K (☞ Kap. 15.2) bzw. die wasserlöslichen Vitamine B_6 (☞ Kap. 14.6), C (☞ Kap. 20.2.8) und B_{12} (☞ Kap. 21.1). Es folgen nun zwei weitere wasserlösliche Vitamine, die spezielle Heterocyclen enthalten.

Isoalloxazin

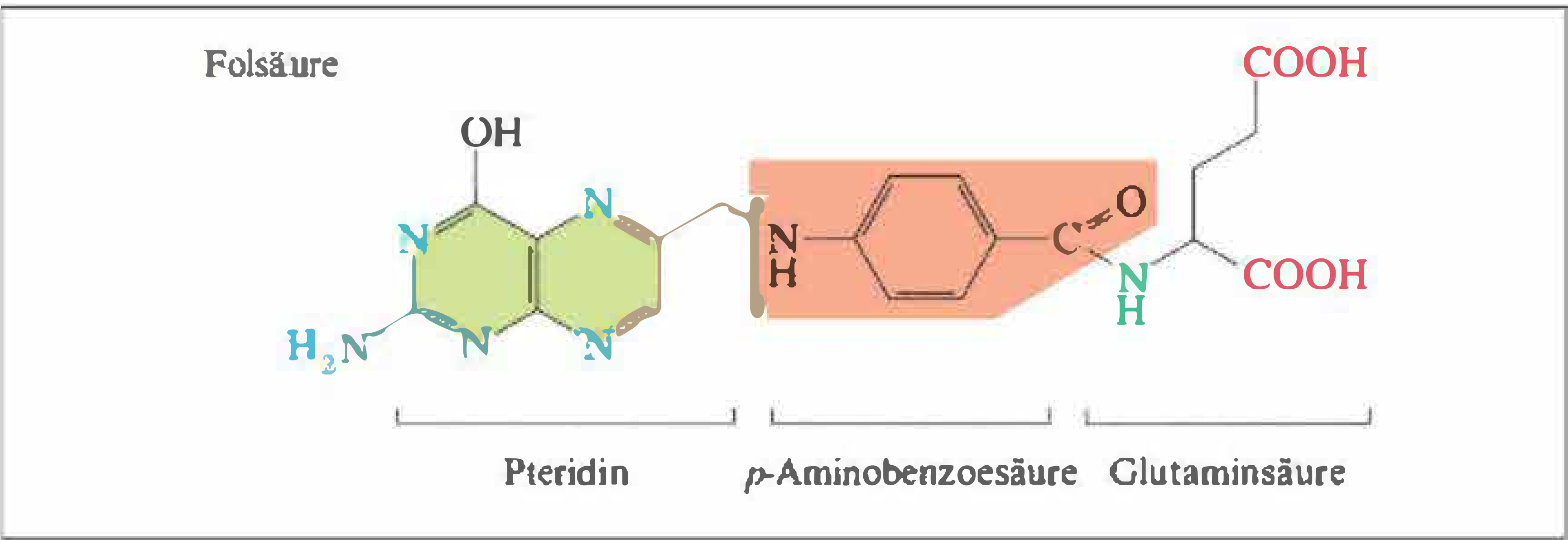
Riboflavin. Das gelbe *Riboflavin* (Vitamin B_2) enthält ein tricyclisches Ringsystem, das Isoalloxazin *(Flavin)*, das am mittleren Ring einen N-Rihityl-Rest (reduzierte D-Rihose) trägt. In der Formel ist R = H, d.h., am Ende der Zuckerkette steht eine primäre OH-Gruppe. Zum Coenzym der *Flavoproteine* wird Riboflavin erst, wenn die endständige OH-Gruppe entweder mit *Phosphorsäure* zum FMN (= Flavin-Mononucleotid) verestert oder mit *Adenosindiphosphat* (ADP) zum FAD (Flavin-Adenin-Dinucleotid) verknüpft worden ist. Das Flavin ist ein Redoxsystem, das bei vielen *Dehydrogenasen* ähnlich $NAD^{\bullet}$/NADH in der *Atmungskette* (☞ Kap. 9.13) eine wichtige Rolle spielt. $FADH_2$ ist die reduzierte Form von FAD.



Folsäure

Folsäure. Die *Folsäure* ist Vorstufe des Coenzyms *Tetrahydrofolsäure* (FH_4). Sie ist an der Übertragung von C_1-Resten im Stoffwechsel beteiligt. Folsäure gehört zu den Vitaminen (☞ Kap. 13.1.4) und wird von Bakterien und Pflanzen gebildet. Von ihren Bausteinen ist die *p*-Aminobenzoesäure (PAB) von besonderem Interesse, sie wird von vielen Bakterien als Wuchsstoff benötigt.

Pteridin



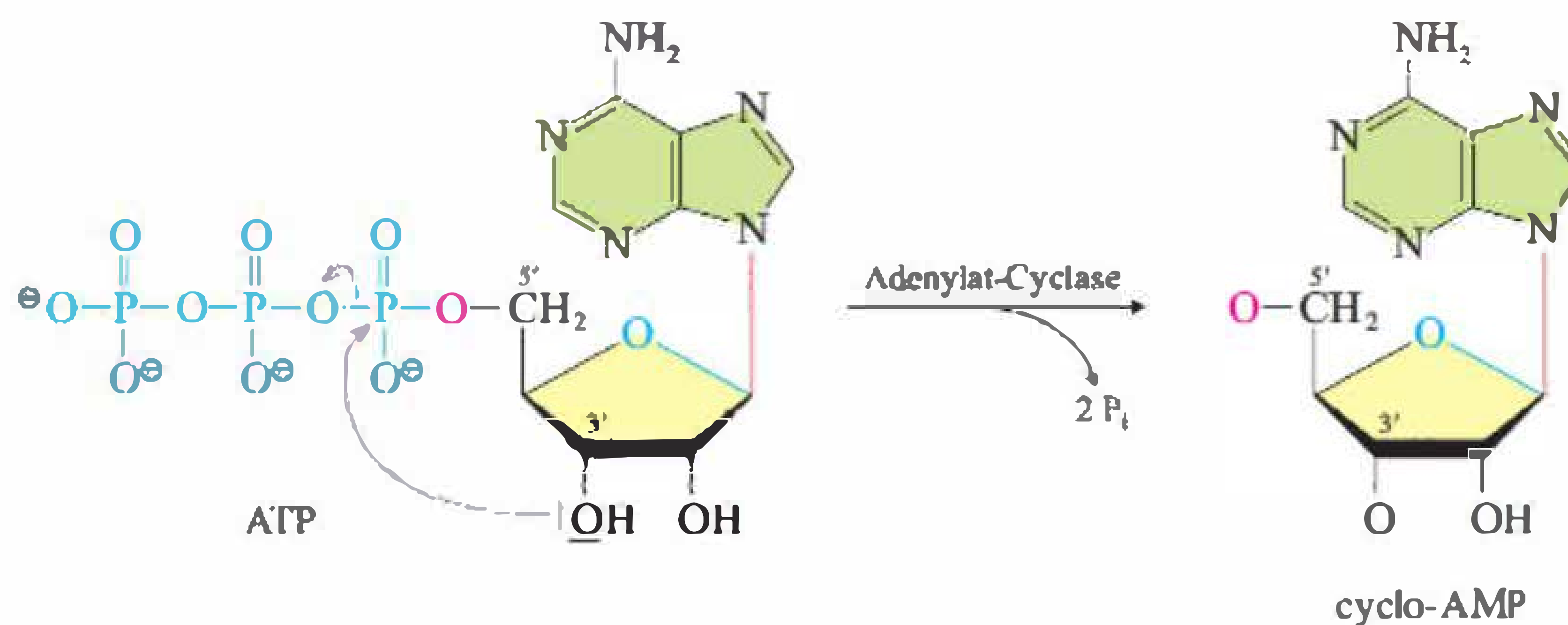
Sulfonamide als Arzneistoffe (☞ Kap. 17.3) hemmen den Einbau der *p*-Aminobenzoesäure in die Folsäure der Bakterien, die Bakterien wachsen nicht weiter, d. h., Krankheitserreger werden in ihrer Ausbreitung gestoppt. Der Patient gewinnt Zeit, körpereigene Abwehrstoffe zu bilden.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Formeln, Gleichungen oder Beispiele angeben können:
Heterocyclen – aliphatische/aromatische Heterocyclen – Tetrapyrrolsystem – Alkaloide – mehrkernige Heterocyclen – Nucleinbasen – Nucleosid – Nucleotid – Polynucleotid – Purin – Pyrimidin – DNA – RNA – Basenpaarung – Doppelhelix.

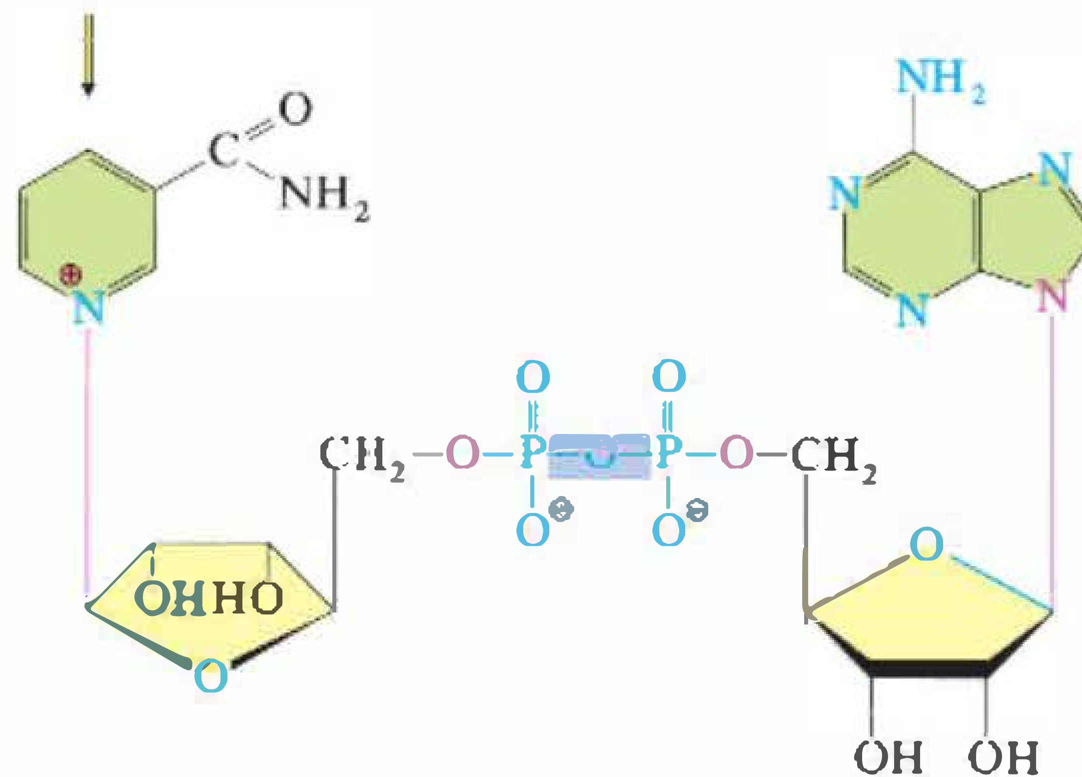
Aufgaben

1. Welche Struktur haben a) *Tetrahydrofuran*, b) *Imidazol*, c) *Pyridin-3-carbonsäure*? Welche der Heterocyclen sind aromatisch?
2. Welche Konstitutionsisomere des *Pyrimidins* sind denkbar? (Anordnung der N-Atome im Ring ändern!)
3. Worin unterscheiden sich *Prolin* und *Pyrrol-2-carbonsäure*?
4. Erklären Sie, warum *Prolin* in einer Peptidkette die Ausbildung einer α-Helix stört!
5. Vergleichen Sie *Pyrrol* und *Pyridin*! Welche Verbindung ist die stärkere Base?
6. Wie viele Chiralitätszentren enthält *Strychnin* (Formel S. 412)?
7. Welche Heterocyclen enthält *Nicotin*?
8. Welche Rolle spielt das Eisen beim *Cytochrom c*? Wird es in seiner Funktion durch Kohlenmonoxid beeinträchtigt?
9. Geben Sie die Strukturformel von *Adenin* an und markieren Sie in der Formel alle freien Elektronenpaare!
10. Geben Sie die vollständige Formel für die Nucleotide *AMP* und *dCMP* an!
11. ATP reagiert mit dem Enzym *Adenylat-Cyclase* zum cyclo-AMP (cAMP), indem 3'-OH die Phosphorsäureanhydrid-Bindung angreift (siehe Pfeile). Vollenden Sie die vorgegebene Strukturformel für cAMP. Welche Funktion hat dieser *cyclische Phosphorsäurediester* im Stoffwechsel?



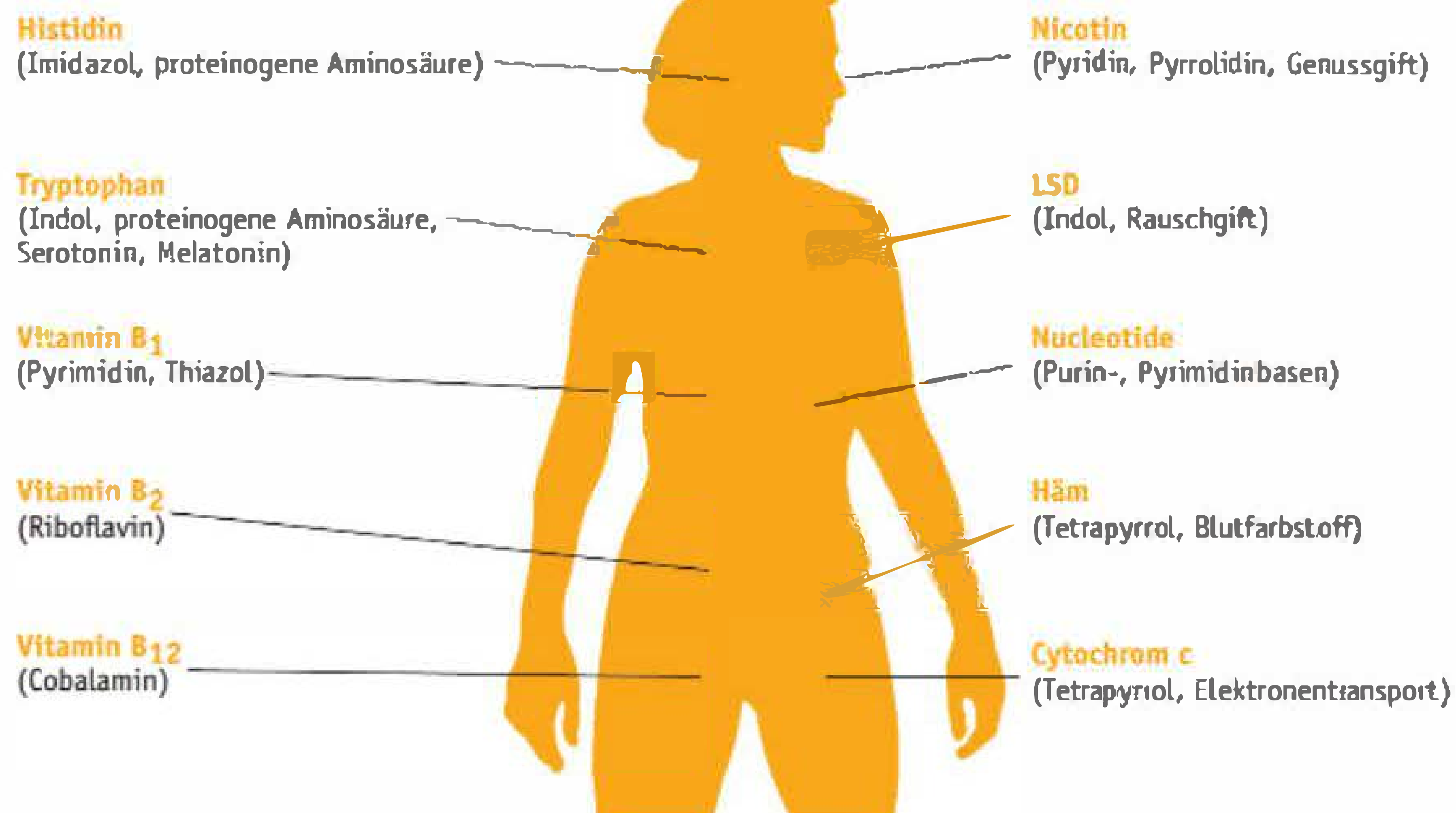
12. Was könnte der Grund sein, warum DNA 2-Desoxy-D-ribose und nicht D-Ribose als Zuckerbaustein enthält?

13. Nachfolgende Verbindung ist das *NAD*$^{\bullet}$ (Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid), das an der durch Pfeil markierten Stelle ein Hydrid-Ion übernehmen kann und als Coenzym bei Redoxreaktionen eine Rolle spielt (☞ Kap. 21.3). Geben Sie die *Strukturelemente* des Moleküls vollständig an!



Bedeutung für den Menschen

Heterocyclen



21

KAPITEL

22 Medizinisch relevante Werkstoffe

Orientierung

Jeder Mensch erhält mit der Geburt eine Grundausstattung körpereigener Substanzen, aus denen das Skelett, die Organe und das Gewebe gebildet werden. Im Laufe des Lebens kann sich herausstellen, dass diese Grundausstattung nicht ausreicht, weil durch Verletzungen, Krankheiten, Alterung, berufliche und persönliche Anforderungen, Ergänzungen, Reparaturen oder Korrekturen erforderlich sind. Bei Einschränkungen im Bewegungsapparat oder im Zahnbereich greift man in vielfältiger Weise auf geeignete *Werkstoffe* zurück, um Stabilität zu gewährleisten und normale Funktionen zu ermöglichen. Sowohl die Fäden, mit denen Operationswunden vernäht werden, als auch künstliche Gelenke im Knie- und Hüftbereich oder Zahnimplantate bringen den Patienten mit körperfremden Materialien in Berührung. Nicht hierher gehören Organtransplantationen. Die verpflanzten Organe oder Körperteile sind *Lebendmaterial*, keine künstlich hergestellten oder veredelten Werkstoffe.

In diesem Kapitel geht es um Werkstoffe in der Medizin und Zahnmedizin. Diese Stoffe haben eine chemische Basis, die wir Ihnen näherbringen wollen. Wichtig ist dabei, die Anforderungen zu kennen, die heute an einen Werkstoff zu stellen sind, der vorübergehend oder auf Dauer im menschlichen Körper seinen Platz finden soll. Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

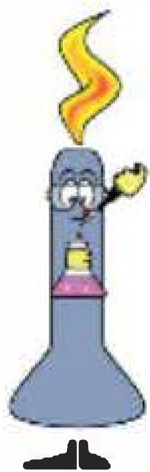
- Was versteht man unter Biomaterialien?
- Welche Metalle spielen eine Rolle?
- Was sind keramische Werkstoffe?
- Warum sind Polymere bedeutsam?
- Welche Anforderungen sollten Biomaterialien erfüllen und wo werden sie eingesetzt?

22.1 Allgemeines über Werkstoffe und Biomaterialien

Ganz allgemein sind Werkstoffe Materialien, die dazu dienen, Werkstücke für eine definierte Anwendung herzustellen. Werkstoffe gehören verschiedenen Substanzklassen an, darunter sind z.B. *Metalle*, keramische Materialien und *Polymere*. Außerdem gibt es Verbundwerkstoffe, bei denen verschiedene Materialien kombiniert werden. Alle technischen Geräte des Alltags, vom Flugzeug bis zum Feuerzeug, basieren auf Werkstoffen und deren sachgerechter Verarbeitung.

Werkstoffe

Werkstoffe gehen in den meisten Fällen aus chemisch-technischen Prozessen hervor. Es gibt Ausnahmen: Dann stammen die Werkstoffe aus natürlichen Quellen (z. B. *Seide*, Kollagen, *Polysaccharide*). Qualität und Eigenschaften eines Werkstoffes hängen nicht nur vom Material selbst ab, sondern auch von dessen Verarbeitung zum eigentlichen Werkstoff. Dies ist der springende Punkt in der Werkstoffkunde: Jeder Anwender stellt bestimmte Anforderungen an einen Werkstoff für seinen Anwendungsbereich und er muss vor der Anwendung prüfen, ob der Werkstoff den Anforderungen genügt *(Werkstoffprüfung)*. Wenn es keinen passenden Werkstoff für eine spezielle Anwendung gibt, sind Forschungs- und Entwicklungsarbeiten notwendig.



Die Fülle der Werkstoffe, die uns im Alltag umgibt, schränken wir nun auf solche ein, die – von außen herangebracht – vorübergehend oder dauerhaft Teil des menschlichen Körpers werden. Mit anderen Worten: Wir betrachten im Folgenden Werkstoffe, die unmittelbar mit dem Gewebe, den Knochen und verschiedenen Körperflüssigkeiten in Berührung kommen. Solche medizinisch relevanten Werkstoffe bezeichnet man als

Biomaterialien

Biomaterialien. Trotz der Vorsilbe „Bio" handelt es sich um tote technische Hilfsmaterialien, die allerdings mit den Lebensprozessen des Menschen in Berührung kommen. Das „Bio" bezieht sich auf den Empfänger, der mit dem eingebrachten Material seine Lebensqualität verbessern möchte.



Biomaterialien sind Werkstoffe, die in der operativen und therapeutischen Medizin/Zahnmedizin genutzt werden und dabei unmittelbar mit den biologischen Systemen des Körpers in Kontakt kommen.

Biokompatibilität

Für alle Biomaterialien steht bei den Anforderungen die sog. Biokompatibilität an erster Stelle. Darunter versteht man, dass das eingesetzte Material, das immunologisch gesehen ein Fremdkörper ist, keine Immunreaktionen im umgebenden Gewebe auslöst. Da das Biomaterial häufig lange Jahre im Körper verbleibt, darf es keine Substanzen freisetzen, die toxisch wirken, Allergien auslösen oder Entzündungen hervorrufen. Wenn Biomaterialien eine bestimmte Funktion im Körper übernehmen sollen, z.B. als Gelenkersatz, als Zahnersatz, als Stent zur Erweiterung von Gefäßen, muss sichergestellt sein, dass es nach einiger Zeit nicht zu einem Funktionsverlust kommt. Weitere spezielle Anforderungen ergeben sich aus der *Körperfunktion*, die es ersetzen oder unterstützen gilt. Ob am Auge, an den Gefäßen, am Herzen, an den Gelenken oder am Gebiss etwas zu tun ist, jeder Bereich benötigt sein eigenes Biomaterial, das sich mit dem umgebenden Gewebe hinreichend verbindet und die erforderliche *Stabilität*, *Elastizität* oder *Plastizität* aufweisen sollte.

Die vorstehende Aufzählung verdeutlicht, dass für jede Anwendung das passende Biomaterial entwickelt werden muss. In einigen Bereichen ist das gelungen, in anderen wird intensiv geforscht, um vorhandene Materialien zu verbessern. Die Entwicklung auf diesem Gebiet ist rasant und zum Teil sehr speziell, so dass wir Ihnen in diesem Kapitel nur eine erste Orientierung vermitteln können. Dem Chemieunterricht angemessen, ordnen wir die weitere Darstellung nach den chemischen Substanzklassen und weisen beispielhaft auf Anwendungsbereiche hin.

22.2 Metalle

Metalle als Biomaterialien finden überall dort Verwendung, wo von der Funktion her mit einer erheblichen mechanischen Belastung zu rechnen ist, z.B. bei *Dentalimplantaten* und *Endoprothesen* oder bei der *Osteosynthese*, wo operative Verbindungen zwischen mehreren Knochen oder Knochenfragmenten hergestellt werden. Bei der Zahnregulierung und Kieferorthopädie (Orthodontie) kommen auch sog. orthodontische Drähte zum Einsatz. Metalle sind je nach Verarbeitung z.B. stabil, elastisch, dehnbar, formbar und normalerweise nicht biologisch abbaubar. Neben diesen Vorteilen gibt es einen gravierenden Nachteil: die

Korrosion

Gefahr der Korrosion. Darunter versteht man die chemische Reaktion des Metalls mit Stoffen aus der Umgebung, z. B. mit Sauerstoff (Oxidation), Körperflüssigkeiten (Salze, Enzyme, Säuren, Basen) oder Bakterien. Durch solche Einflüsse können sich Metalle verändern (altern, porös werden) und ihre Funktion verlieren oder es können im Laufe der Jahre toxische und allergene Metallionen freigesetzt werden. Die Oberflächenoxidation entspricht der Rostbildung beim Eisen (☞ Kap. 9.1). Beim Titan führt die Oxidation durch das entste-

Passivierung

hende Titandioxid (TiO_2) zu einer Passivierung der Oberfläche, was seine ausgezeichnete Biokompatibilität bei der *Osteointegration* erklärt.



Als Passivierung bezeichnet man die z. B. durch Luftsauersoff bewirkte Bildung einer geschlossenen Oxidschicht, die das darunter liegende Metall vor Korrosion schützt.

Edelstahl

Edelstahl. Eisen wird erst durch Legierung mit Metallen wie Chrom, Nickel, Molybdän oder Vanadium korrosionsbeständig, außerdem sollte der Gehalt an Kohlenstoff, der bei der Eisengewinnung im Hochofen eingetragen wird, gering sein. Als Beispiel sei die Legierung *AISI 316 L* genannt (Tab. 22/1, AISI = American Iron and Steel Institute). Das „L" (engl. *low*) steht für einen extrem geringen C-Gehalt.

Edelstahl wird häufig in der Platten-Osteosynthese verwendet. Die im Vergleich zum



Abb. 22/1 a) Röntgenaufnahme einer Claviculafraktur. b) Röntgenaufnahme nach operativer Versorgung. c) Titanplatte und Schrauben, die nach erfolgreichem Heilungsprozess operativ wieder entfernt wurden. a, b [T870]; c [T871]

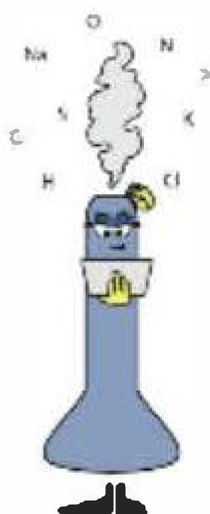
Titan bessere Verformbarkeit ermöglicht eine individuelle Anpassung an die anatomischen Besonderheiten eines Patienten. Außerdem werden die Edelstahlplatten nach einiger Zeit wieder aus dem Körper entfernt.

Titan

Titan. Dieses Metall ist das heute am häufigsten verwendete Biomaterial in der Unfallchirurgie sowie in der Medizintechnik und Zahnheilkunde (Implantate). Es wird wegen seiner hohen Biokompatibilität und Korrosionsbeständigkeit geschätzt.

Titan ruft keine immunologische Abstoßungsreaktion hervor, im Gegenteil: Das auf der Metalloberfläche gebildete Titandioxid (TiO_2) fördert die Verbindung des Knochens mit dem Implantat (Osteointegration). Verwendet wird in der Regel reines Titan, z.B. *ASTM F67* (Tab. 22/1, ASTM = American Society for Testing and Material). Erfordert die Funktion eine größere Härte, wird Ti-6 Al-4V (Tab. 22/1, Titan legiert mit Aluminium und Vanadium) verwendet. Diese Legierung stammt aus der Luft- und Raumfahrttechnologie. Eine Besonderheit findet man beim Nitinol, das zu gleichen Teilen aus Nickel und Titan besteht. Diese Legierung ist besonders hart und verfügt über ein *Formgedächtnis*. Nitinol wird z.B. für Stents in der endovaskulären Gefäßmedizin eingesetzt. Das Biomaterial kann in einer für den Transport geeigneten Form eingeführt werden und entfaltet seine vorher eingeprägte Form erst im Kontakt mit körperwarmem Blut.

Titan ist deutlich teurer als Edelstahl und bringt in manchen Anwendungsbereichen keinen Vorteil. Allerdings ist Titan leichter als Edelstahl, hat andere magnetische Eigenschaften und verursacht, z. B. bei der *Magnetresonanz-Tomographie* (MRT, ☞ Kap. 23.4), weniger Störungen.



Cobalt. Die Legierung aus Cobalt mit Chrom und Molybdän (*ASTM F75*, Tab. 22/1) ist besonders korrosionsbeständig und hat bessere mechanische Eigenschaften als Edelstahl. ASTM F75 wird für zementierte Hüft- und Kniegelenke verwendet.

Tab. 22/1 Metalle als Biomaterialien.

Material	Beispiel	Typischer Anwendungsbereich
Edelstahl	AISI 316L (Fe legiert mit Cr, Ni, Mo, C-Gehalt <0,03‰)	Implantate, Endoprothesen, Osteosynthese, orthodontische Drähte
Titan	ASTM F67 (Ti > 99,2‰)	Unfallchirurgie, Implantate in der Medizintechnik und Zahnheilkunde
Titan-Legierung	Ti-6A-4V (Ti legiert mit Al, V)	Osteosynthese, Endoprothesen, Zahnimplantate
Titan-Legierung	Nitinol (Ti legiert mit Ni)	Stents (Nutzung des Formgedächtnisses der Legierung), orthodontische Drähte
Cobalt-Legierung	ASTM F75 (Co legiert mit Cr, Mo)	ähnlich Titan

22.3 Keramische Materialien

Keramik-Werkstoffe

Keramik-Werkstoffe sind nichtmetallische, anorganische Materialien, die bei hohen Temperaturen zu korrosionsbeständigen Hartkeramiken mit guten mechanischen Eigenschaften verarbeitet werden. Der Nachteil von Keramiken ist ihre Sprödigkeit und dass sich Risse bilden können, die die Stabilität und Funktion eines Werkstücks beeinträchtigen. Jüngste Erkenntnisse zu Netzwerk-Mikrostrukturen und neue Herstellungsverfahren führen zu Keramiken mit verbesserten Eigenschaften.

Keramiken, vor allem Glaskeramiken, werden als Werkstoffe in verschiedenen industriellen Bereichen und im Haushalt eingesetzt. Für die Anwendung in der Medizin ist die hervorragende Biokompatibilität bedeutsam. Es haben sich hier bestimmte Keramiken durchgesetzt, z. B. bei der Gebiss-Restauration als Zahnersatz (Dentalkeramik), bei Endoprothesen als Biomaterial für Gelenkköpfe/Gelenkpfannen bzw. zur Beschichtung von Implantaten oder bei Frakturen als Knochenersatz. In Tabelle 22/2 finden Sie einige Beispiele. Die chemische Zusammensetzung ist bei allen Keramiken nicht stöchiometrisch. Verschiedene Ausgangsprodukte werden in bestimmten Anteilen gemischt und bei Temperaturen von bis zu 1300 °C gebrannt. Dabei verdichtet sich das Material, was man als *Sintern* bezeichnet. Für diesen Prozess benötigt man häufig noch kristallbildende Zusatzstoffe, die die Qualität des Materials maßgeblich beeinflussen.

Tab. 22/2 Beispiele für keramische Materialien in der Medizin und Zahnmedizin.

Material	Chemische Komponenten	Typischer Anwendungsbereich
Aluminiumoxid	Al_2O_3	Endoprothesen
Zirkondioxid	ZrO_2	Endoprothesen, Zahnkronen
Feldspatkeramik	Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2	Zahnersatz, Brückenüberzug
Lithiumdisilikat (LS_2)	Li_2O-SiO_2	Zahnersatz
Calciumphosphat	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Knochenersatz, Beschichtung von Metallimplantaten
Bioglas	Na_2O-CaO-P_2O_5-SiO_2	Knochenersatz

Bioglas (bioaktive Gläser) gibt es in unterschiedlicher Zusammensetzung. Es ist inert und bioaktiv, d. h., es unterstützt und beschleunigt die natürliche Regeneration des Knochens nach einem Bruch oder einem zahnchirurgischen Eingriff. Bioglas bindet sowohl an das Gewebe als auch an den Knochen und ist z. T. abbaubar.

Auf die Frage, welche Keramik für welche Anwendung am besten geeignet ist, erhält man sehr unterschiedliche Antworten. Es gibt keinen „Keramik-Standard". Die Materialwissenschaftler entwickeln immer wieder neue Materialien und die Zusammensetzung einer Keramik wird häufig geheim gehalten. Bei der Auswahl der Materialien und bei der Beurteilung der Qualität spielen somit die Erfahrungen, die in einer Klinik bzw. durch den behandelnden Arzt gemacht wurden, eine wichtige Rolle.

Osteointegration

Zahnimplantate aus Titan und Keramik haben heute eine hervorragende Stabilität und halten Jahrzehnte, wenn die Osteointegration (syn. Osseointegration) im Kiefer erfolgt ist. Man hat nun aber auch beobachtet, dass die enorme Festigkeit nach Einnahme von Medikamenten (z. B. bestimmten Psychopharmaka) innerhalb weniger Wochen verloren gehen kann und die Implantate locker werden. Dies bedeutet, dass bei der Anwendung von Biomaterialien nicht nur die Eigenschaften des Materials und die operative Technik eine Rolle spielen, sondern dass auch Medikamente über den Stoffwechsel des Patienten das Ergebnis beeinflussen können.

! Den Heilungsprozess, bei dem die direkte Verbindung zwischen der Oberfläche eines Implantats und den Zellen des umgebenden Knochens hergestellt wird, bezeichnet man als Osteointegration (syn. Osseointegration). Osteointegration (Knochen lat. *os*, einbinden lat. *integrare*) sichert den stabilen Halt eines Implantats.

Dentalimplantate bestehen aus drei Bereichen. Das eigentliche *Implantat*, das die Zahnwurzel ersetzt, wird im Kieferknochen verankert. Der aus dem Kieferknochen herausragende Teil, das *Abutment* (Stützpfeiler, engl. *abutment*), stellt die Verbindung zwischen dem Implantat und dem prothetischen, äußerlich sichtbaren Aufbau, der *Suprakonstruktion*, her. Unabhängig davon, ob es sich um Zahnkronen, Zahnbrücken oder Zahnprothesen handelt, gesunde Zähne in der Nachbarschaft werden geschont, und auch ohne eigene Zähne kann ein Gebiss nachhaltig restauriert werden. In Abb. 22/2 finden Sie zwei Beispiele für explantierte Dentalimplantate, um zu verdeutlichen, wie man Implantat, Abutment und Suprakonstuktion zusammenführen kann. In der Praxis gibt es große Unterschiede, die vom Preis der Materialien, dem Aufwand bei der Herstellung und der zahnärztlichen Leistung bestimmt werden.

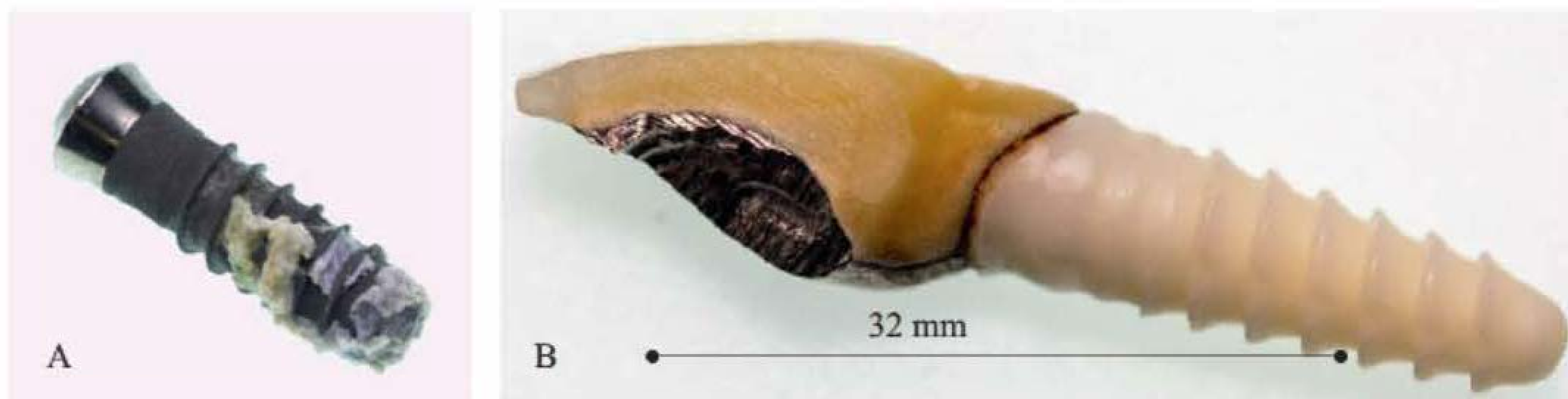


Abb. 22/2 Explantierte Dentalimplantate. A) Zelladhäsives Gewinde aus Titan (10 mm) mit Resten von integriertem Knochenmaterial. Der Kopf aus Titan (Abutment) dient als Adapter für die Krone. B) Von einer Brücke abgetrenntes Dentalimplantat: Implantatkörper aus Keramik mit aufzementierter Krone (Metall in keramischer Verblendung). [P309]

22.4 Polymere

Polymere

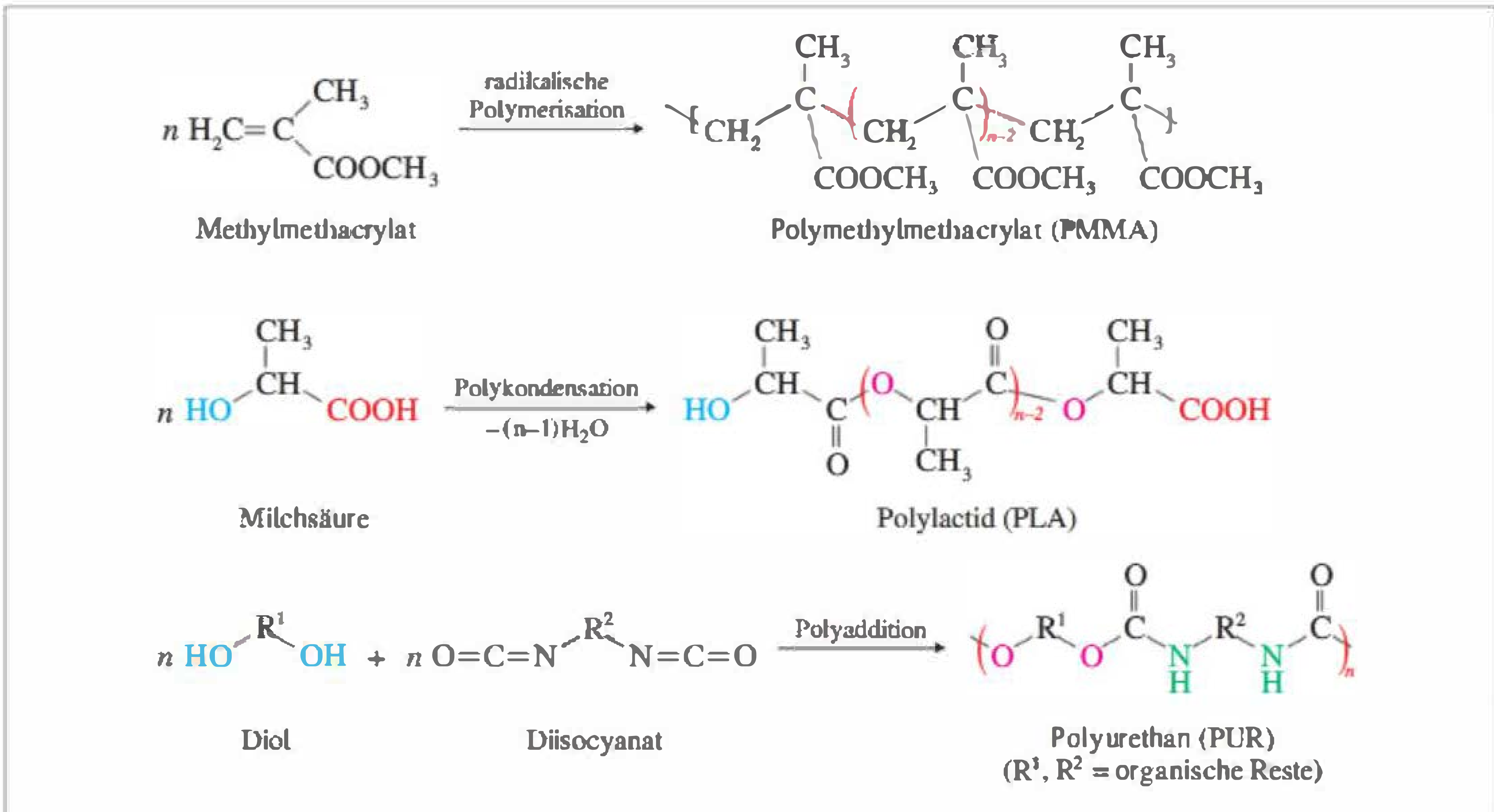
Synthetische Polymere wie *Polyethylen* (PE), *Polyvinylchlorid* (PVC) und *Polytetrafluorethylen* (PTFE, Teflon) haben wir schon kennengelernt (☞ Kap. 11.5.3 und 11.5.4). Es handelt sich um Kohlenstoff-basierte Makromoleküle, die unter dem Begriff „Kunststoffe" in Industrie, Technik und Alltag große Bedeutung haben. Als Biomaterialien bilden Polymere die variantenreichste Stoffklasse, weil das Anwendungsspektrum breit gefächert ist. Dies hängt damit zusammen, dass es Polymerstrukturen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppe gibt und sich dadurch mechanische und andere Eigenschaften der Biomaterialien vielfältig modifizieren lassen.

Polymerisation
Polykondensation
Polyaddition

Ausgehend von einfachen, kleinen Bausteinen, den sog. Monomeren, werden diese miteinander zu einer Kette verknüpft. Den Prozess bezeichnet man als Polymerisation (Knüpfung von C–C-Bindungen), Polykondensation (Abspaltung von Wasser zu Esterbindungen) oder Polyaddition (Bildung der Urethangruppe). Liegt dem Polymer nur ein Baustein zugrunde, spricht man von einem *Homopolymer*, bei zwei oder mehr verschiedenen Baustein von *Copolymeren*. Der *Polymerisationsgrad* gibt die Zahl der Monomere im Polymerprodukt an, er lässt sich durch den Aufbauprozess beeinflussen. Außerdem kann man Polymerketten durch funktionelle Gruppen in den Seitenketten quervernetzen. In der Zahntechnik lässt sich eine *radikalische Polymerisation* unter Einwirkung von *Licht* vornehmen. Geeignete Komposite werden als Füllung in den Zahn eingebracht und mit Halogen- oder LED-Licht der Wellenlänge 400–500 nm bestrahlt, so dass in wenigen Minuten ein festes Mischpolymerisat entsteht. Den Vorgang bezeichnet man als *Lichthärtung*.

Polyester

! Polyester sind Polymere mit Estergruppen in der Hauptkette. Die Estergruppen lassen sich in einigen Fällen enzymatisch hydrolysieren, diese Polyester sind als Biomaterial abbaubar.



In Tabelle 22/3 finden Sie eine Übersicht synthetischer Polymere, die als Biomaterialien Verwendung finden. Sie finden hier Angaben zur Substanzklasse bzw. zu den Bausteinen. Wir verzichten darauf, die chemische Struktur für alle anzugeben, das würde den Rahmen dieses Buches sprengen. Drei Beispiele finden Sie im Formelbild. Wichtiger scheint uns zu sein, dass Sie sehen, wo einzelne Polymere angewendet werden. Von besonderem Interesse

Tab. 22/3 Beispiele für synthetische Polymere, die als Biomaterial Verwendung finden.

Polymer	Bausteine/Substanzklasse	Anwendungsbeispiele
Polyethylen (PE)	Ethen, *ultra high molecular weight* PE (UHMWPE, $M_r > 10^6$ u)	Implantate (Hüfte, Knie, Wirbelsäule), Sehnen und Bänder
Polypropylen (PP)	Propen	Netz- und Nahtmaterial
Polyvinylchlorid (PVC)	Vinylchlorid	Katheter, Folien, Gefäß- und Gesichtsprothesen
Polytetrafluorethylen (PTFE)	Tetrafluorethen	Gefäßprothesen, Stents, Wundabdeckung
Polymethylmethacrylat (PMMA), Plexiglas	Methylmethacrylat	Knochenzement, Augenheilkunde, Wirkstofffreisetzung, Zahnprothesen
Polyhydroxymethylmethacrylat (PHEMA)	Hydroxymethylmethacrylat	Kontaktlinsen (Hydrogel), Harnblasenkatheter
Polyurethane (PUR)	Kohlensäurederivate	Hautimplantate, Herzklappen, Katheter, künstliche Blutgefäße
Polyamide (PA)	Dicarbonsäuren + Diamine	Nahtmaterial, Katheter
Polyethylenglycol (PEG)	Polyether aus Etylenglycol	Darmuntersuchungen, Augenheilkunde, Wirkstoffträger
Polyetheretherketon (PEEK)	Diarylketon + Phenylether	Matrix für Implantate, Osteosynthese
Polylactid (PLA)	Polyester aus Milchsäure	resorbierbare Polymere, Naht- und Netzmaterial, Implantatbeschichtung
Polyglycolid (PGA)	Polyester aus Glycolsäure	s.o.
Polyglycolid-co-lactid (PGL)	Polyester, Copolymer	s.o.
Polydioxanon (PDO)	Polyester	s.o.
Polyethylenterephthalat (PET)	Polyester aus Terephthalsäure + Polyethylenglycol	nicht resorbierbar, Nahtmaterial, Sehnen-/Bänderersatz, künstliche Blutgefäße

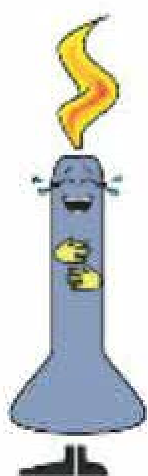
sind hier die resorbierbaren Polyester wie PGA, PLA und PGL (Tab. 22/3), die als Nahtmaterial oder Netze für schwer heilende Wunden verwendet werden können.

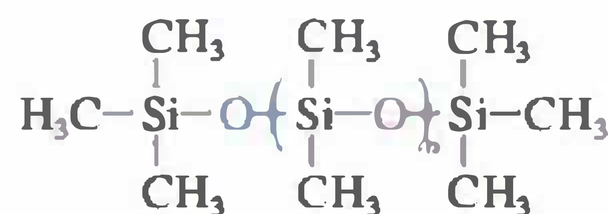
Hydrogele

Hydrogele. Wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die hydrophile Gruppen enthalten, können Wasser aufnehmen (quellen) und hydratisierte Gele (Hydrogele) bilden. Der Wassergehalt kann 80 – 90% betragen. Solche Materialien haben gewebeähnliche Eigenschaften und dienen z. B. als feuchte Wundauflagen, die geeignete Wirkstoffe enthalten, als Kontaktlinsen oder Implantate. PEG und PHEMA (Tab. 22/3) sind dafür geeignet, aber auch natürliche Polysaccharide (z.B. Chitosan) oder Proteine (z. B. Gelatine, Kollagen).

Silikone

Silikone. Silikone sind Silicium-basierte, synthetische Polymere mit Si–O–Si- und Si–C-Bindungen im Makromolekül. Chemisch gesehen spricht man von Polyorganosiloxanen, abgebildet ist das *Polydimethylsiloxan*.





Polydimethylsiloxan

Silikone können linear oder vernetzt aufgebaut sein. Durch die organischen Reste am Silicium werden die Polymere hydrophob. Silikone können flüssig oder fest sein, sie sind unter physiologischen Bedingungen stabil und weitgehend biokompatibel. In der Kosmetik werden sie Salben zugemischt und in der plastischen Chirurgie als Brustimplantate verwendet. Auch Harnblasenprothesen, Intraokularlinsen und Katheter sind Anwendungsbereiche.

Biopolymere

Natürliche Biopolymere. In Kapitel 19 und 20 sind Biopolymere auf der Basis von *Kohlenhydraten* (z. B. Cellulose, Hyaluronsäure, Chitin) und *Aminosäuren* (z. B. Kollagen, Seide, Spinnenseide) erwähnt worden. Als Biomaterialien sind diese in der Regel biokompatibel und können im Körper enzymatisch hydrolysiert und metabolisiert werden. Das bat den Nachteil, dass Mikroorganismen diese Biomaterialien leicht kontaminieren können, weil sie diese als Nährboden nutzen. Dennoch werden auf dieser Basis Stoffe zur Herstellung künstlicher Gewebe, z.B. bei der Regeneration von Knochen- und Knorpelgewebe eingesetzt. Auch die Beschichtung von Stents und Kathetern kommt in Frage.

Chitosan

Chitosan z.B. entsteht aus Chitin (Aufgabe 2, S. 401), das als Schale von Krustentieren weltweit in großen Menge anfällt, durch partielle, säurekatalysierte Abspaltung der Acetylreste (N-Deacetylierung) vom Aminozucker. Chitosan steht in unterschiedlicher Qualität z.B. für Wundauflagen oder Nahtmaterialien bei chirurgischen Eingriffen zur Verfügung. Besonders hilfreich ist dabei, dass Chitosan bakterizid und fungizid wirkt und die Blutgerinnung fördert.

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Formeln, Gleichungen oder Beispiele angeben können:
Werkstoff – Biomaterial – Biokompatibilität – Osteosynthese – Osteointegration – Korrosion – Passivierung – Implantat – Keramik – Polymer – Polymerisation – Polykondensation – Polyaddition – Hydrogel – Silikon.

Aufgaben

1. Nennen Sie drei wichtige Eigenschaften für Biomaterialien, die längere Zeit im Körper verbleiben sollen!
2. Warum ist reines Eisen als Biomaterial nicht geeignet?
3. Welche Vorteile hat Titan gegenüber Eisen?
4. Ein Patient hat sich bei einem Sturz einen komplizierten Schlüsselbeinbruch zugezogen. Was empfehlen Sie?
5. Nennen Sie drei keramische Materialien und deren Anwendungsbereich!
6. Zeichnen Sie eine einfache Strukturformel für PVC und Polyethylenglycol, in der Sie die sich wiederholende Einheit markieren!
7. Welche Anwendungsbereiche sind für Polymere typisch, die man bei Metallen und Keramiken nicht findet?
8. Welche Voraussetzung muss ein Polymer erfüllen, damit es zum Hydrogel aufquellen kann?
9. Warum ist eine Chitosan-Wundauflage besser als eine auf Cellulosebasis?
10. Wann ist ein Polymer resorbierbar? Nennen Sie ein Beispiel!

KAPITEL

23 Spektroskopie in Chemie und Medizin

Orientierung

Als Ärztin oder Arzt benötigen Sie für Ihre Diagnose häufig Daten, die mit spektroskopischen Methoden gewonnen wurden. Dazu gehören z.B. „Laborwerte" aus Blutuntersuchungen, Röntgenbilder bei Verletzungen oder Aufnahmen aus der Kernspin- oder Computer-Tomographie bei Krebserkrankungen. Um die Methoden anwenden zu können, bedarf es jeweils einer speziellen Ausbildung an z. T. sehr teuren Geräten. Dies zu lernen, bleibt Spezialisten vorbehalten. Sie sollten die Ihnen vorgelegten Daten aber beurteilen und die Bilder, „lesen" können, damit Sie auf der Diagnose eine für den Patienten hilfreiche Therapie aufbauen können.
Im Folgenden erhalten Sie einige grundlegende Informationen über chemisch-analytische Verfahren als Vorbereitung auf spätere Ausbildungsabschnitte. Die Inhalte gehören nur bedingt zu den Prüfungsanforderungen im Rahmen der naturwissenschaftlichen Grundausbildung. Die spektroskopischen Methoden basieren jedoch auf Eigenschaften von Substanzen, die nur aus der Chemie heraus zu verstehen sind.
Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Welche Informationen können mit sichtbarem oder infrarotem Licht gewonnen werden?
- Worauf basiert die NMR-Spektroskopie und was wird angezeigt?
- Worin unterscheiden sich die Diagnostikmethoden MRT und CT?
- Wie lassen sich von kleinen und großen Molekülen die Molekülmassen genau bestimmen?
- Welche Möglichkeiten eröffnen Röntgenstrahlen?

23.1 Allgemeines

Die spektroskopischen Eigenschaften gehören zu den physikalischen Eigenschaften einer chemischen Substanz. Sie dienen der Identifizierung einer Verbindung, ermöglichen Reinheitsbestimmungen oder erlauben die Strukturaufklärung unbekannter Verbindungen.

Absorption
Emission

In der Spektroskopie nutzt man die Wechselwirkungen einer Substanz mit elektromagnetischer Strahlung verschiedener Wellenlänge. Man beobachtet dabei z.B. Absorption (Aufnahme von Strahlung), Emission (Abgabe) oder Streuung der Strahlung. Die Quantenmechanik bildet die Grundlage für die Beschreibung dieser Phänomene.

elektromagnetisches Spektrum

Das *elektromagnetische Spektrum* (Abb. 23/1) reicht von sehr energiereicher kosmischer γ-Strahlung mit kurzer Wellenlänge bis zu energiearmen Radiowellen großer Wellenlänge. Die für das menschliche Auge sichtbare Strahlung zwischen 400 und 780 nm stellt nur

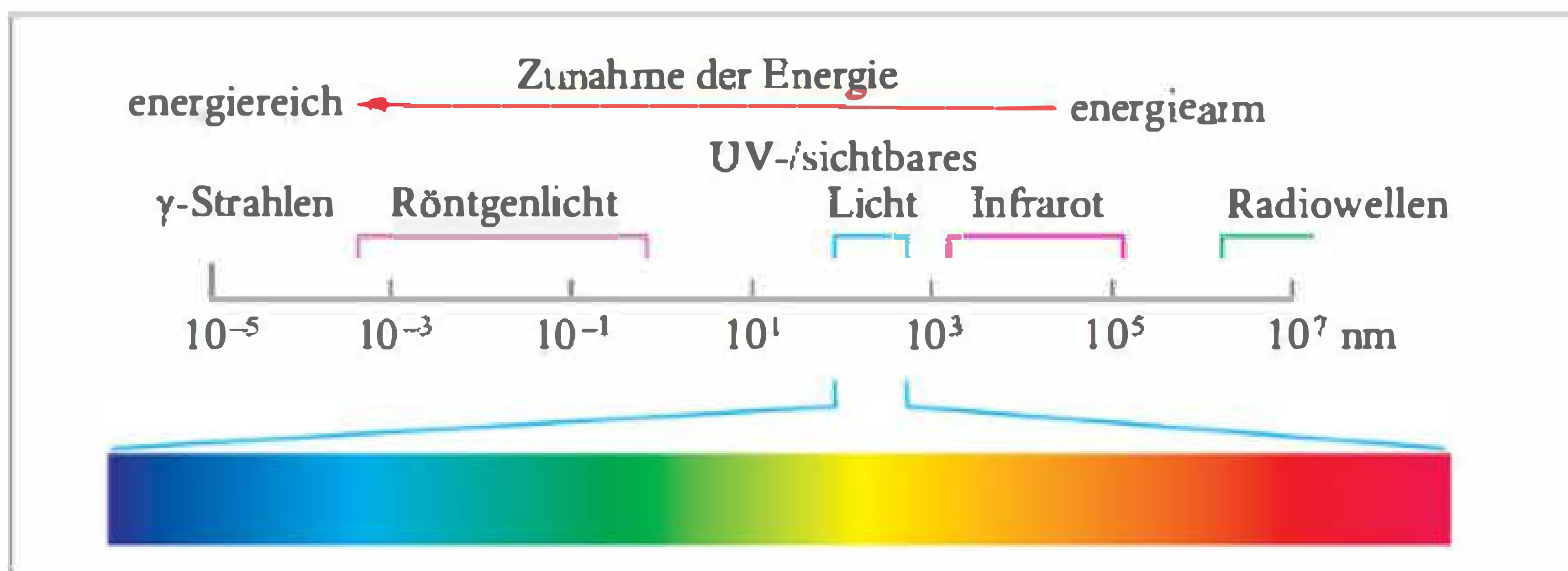


Abb. 23/1 Elektromagnetisches Spektrum. Wellenlänge der Strahlung in Nanometer (nm) und Farbskala des sichtbaren Lichts zwischen 400 und 780 nm.

einen sehr kleinen Ausschnitt innerhalb dieser Skala dar. Für die verschiedenen Arten der Spektroskopie (lat. *spectrum* = Abbild, griech. *skopein* = schauen) wird Strahlung aus bestimmten Bereichen der Skala in Abbildung 23/1 verwendet. Werden andere physikalische Parameter gemessen, spricht man von Spektrometrie, z.B. werden die Massen von Ionen einer Substanz mit Hilfe der *Massenspektrometrie* bestimmt.

Wir betrachten im Folgenden eine kleine Auswahl an Methoden, bedienen damit ein erstes Verständnis und versuchen eine Brücke zur Anwendung der Methoden zu schlagen.

23.2 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie (ultraviolett/visible) findet breite Anwendung in der qualitativen und quantitativen Analyse, in der Medizin z.B. zur Bestimmung der Konzentration verschiedener Stoffe im Blut, die vorher entsprechend aufbereitet werden müssen. Dann wird ultraviolettes oder sichtbares Licht mit einer definierten Wellenlänge λ (z.B. 480 nm) durch eine Lösung des zu analysierenden Stoffes geschickt und die Änderung der Lichtintensität gemessen. Eine Abnahme bedeutet, dass die Moleküle in der Probenlösung Licht absorbieren, d.h. Energie aufnehmen. Absorption kommt durch Elektronenübergänge von energieärmeren auf energiereichere Molekülorbitale zustande.

Lambert-Beer-Gesetz

Mathematisch wird die Intensitätsabnahme des Lichtstrahls durch das Lambert-Beer-Gesetz ausgedrückt (Abb. 23/2), wobei I_0 die Intensität vor und I die Intensität nach Durchtritt durch die Lösung in der Küvette wiedergeben. Man definiert die **Extinktion** E (= optische Dichte) bei gegebener Wellenlänge. E ist von der Konzentration c (mol/L) der Probe abhängig, von der Schichtdicke d (cm) der Messzelle (= Küvette) sowie vom molaren Extinktionskoeffizienten ε, einer stoffspezifischen Konstanten.

molarer Extinktionskoeffizient

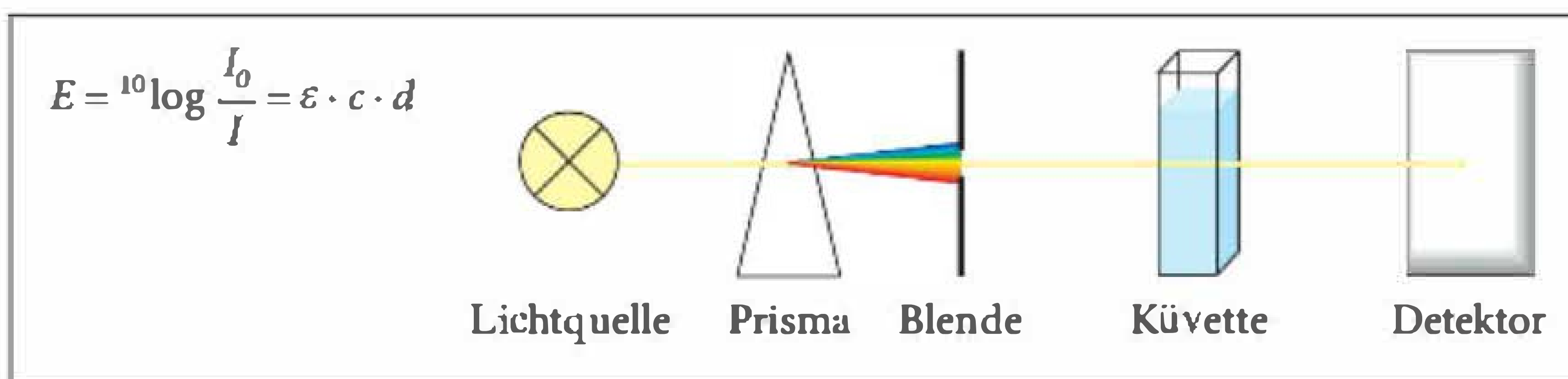
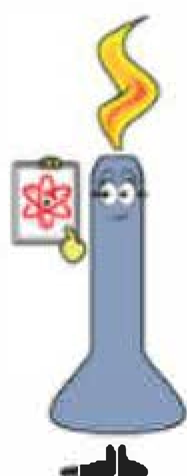


Abb. 23/2 Lambert-Beer-Gesetz und Schema eines Spektralphotometers. Die Küvette (d = 1 cm) enthält die zu messende Substanz (Konzentration c in mol/L).

Absorptionsmaxima

Absorptionsmaxima. Variiert man die Wellenlänge λ innerhalb eines bestimmten Bereiches (meist 200 – 800 nm) und zeichnet die zu jeder Wellenlänge gehörende Extinktion E als Messpunkte auf, so erhält man das charakteristische UV/VIS-Spektrum einer Verbindung, das durch seinen Verlauf qualitative Aussagen ermöglicht. Die Spektren weisen z.B. Absorptionsmaxima bei der Wellenlänge λ_{max} auf, die für bestimmte im Molekül enthaltene Teilstrukturen charakteristisch sind. λ_{max} = 413 nm deutet auf das Häm im Hämoglobin (Abb. 23/3a) hin. Die Absorptionsmaxima erscheinen nicht als scharfe Banden, sondern sind immer verbreitert. Dies liegt darin begründet, dass neben den Übergängen der Elektronen auch die Schwingungen einzelner Bindungen im Molekül und dessen Rotation angeregt werden (☛ Kap. 23.3).



Da je nach eingestrahlter Wellenlänge immer nur Übergänge bestimmter Elektronen innerhalb eines Moleküls angeregt werden, lässt sich durch UV/VIS-Spektroskopie nicht die komplette Struktur einer unbekannten Verbindung bestimmen. Möglich ist es jedoch, einzelne Strukturelemente und somit die Zugehörigkeit zu bestimmten Verbindungsklassen zu erkennen. Die für das Auftreten eines Absorptionsmaximums verantwortliche Teilstruktur bezeichnet man als Chromophor. Liegt das Absorptionsmaximum eines Chromophors bei einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich (400 – 780 nm), so erscheint die Verbindung farbig. Dem weißen Sonnenlicht fehlt eine Farbe, das Auge nimmt nur die Farbe wahr, die übrig bleibt. Dies ist die Komplementärfarbe zur Farbe des absorbierten Lichts. Absorbiert

Chromophor

ein Chromophor blaues Licht (380–460 nm), erscheint die Verbindung dem Auge gelb/orange. Wird gelb/orangefarbenes Licht absorbiert (540–640 nm), erscheint die Verbindung blau. Häufig absorbieren Chromophore jedoch bei mehreren Wellenlängen, es kommt zu Mischfarben.

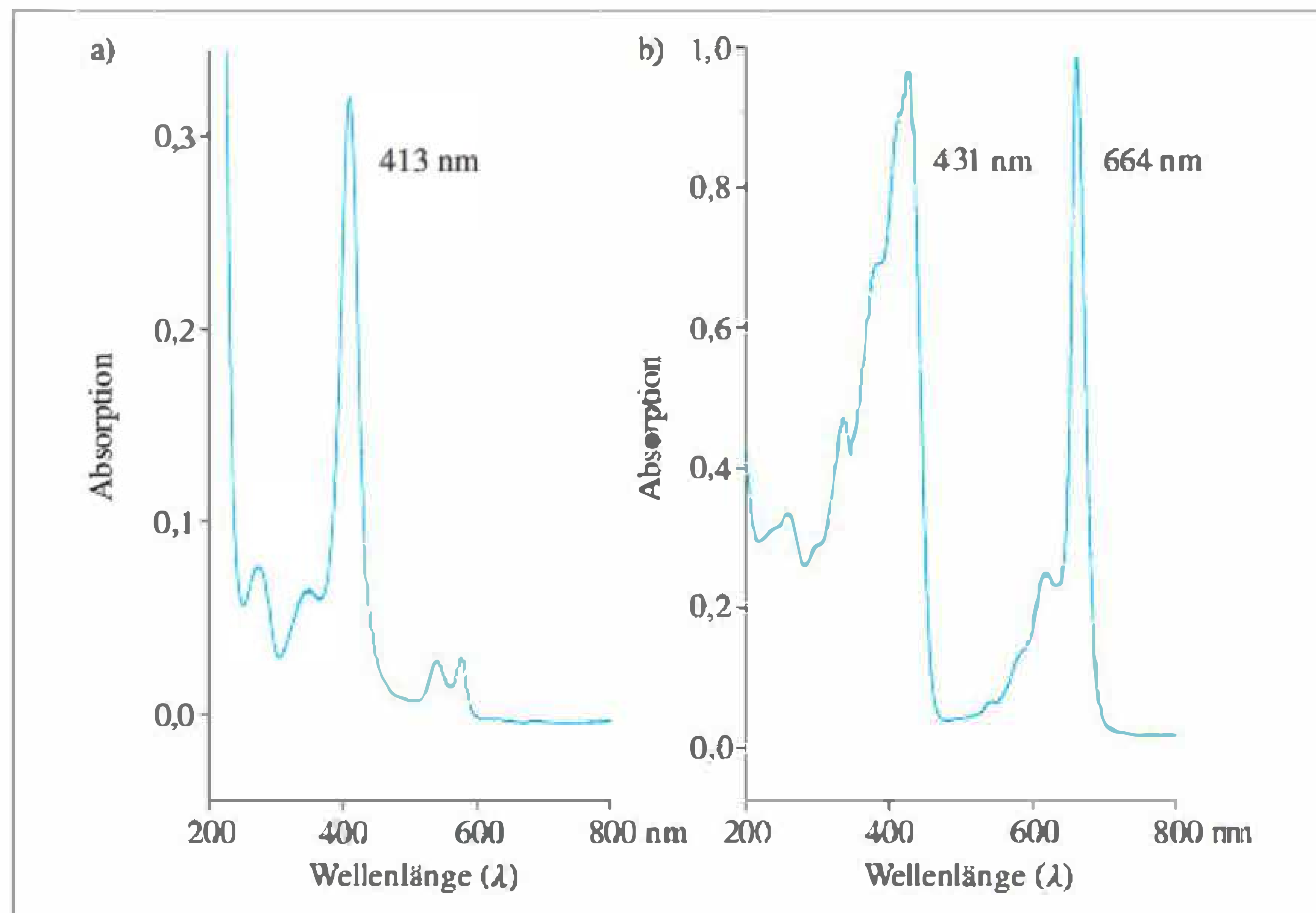
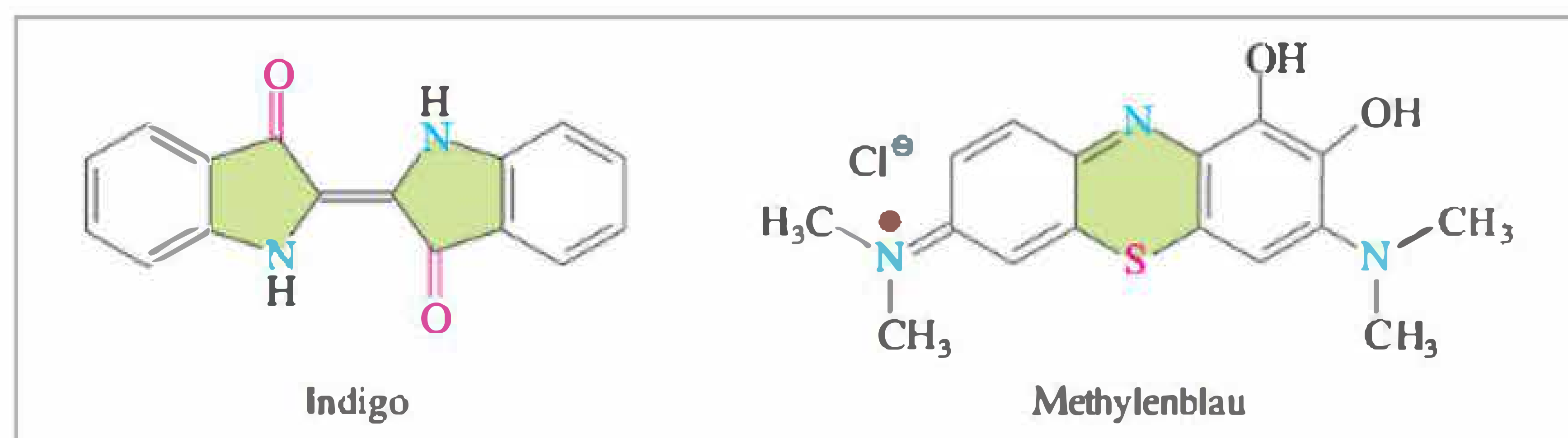


Abb. 23/3 UV/VIS-Spektren von Hämoglobin in Wasser (a), von Chlorophyll in Methanol (b).

Das Hämoglobin z.B. wäre mit der Absorptionsbande bei 413 nm (Abb. 23/3a) nur gelb, erst in Verbindung mit den kleineren Absorptionsbanden zwischen 500 und 600 nm tritt die typische rote Farbe hervor. Chlorophyll (Abb. 23/3b) absorbiert bei 431 und 664 nm, das hindurchtretende Licht erscheint dem Auge grün. Farbstoffe sind in der Natur weit verbreitet und weisen häufig konjugierte Doppelbindungen und aromatische Systeme auf.

Indigo

Ergänzend zu nennen ist z.B. Indigo, das Jeansblau aus dem Indigostrauch (*Indigofera tinctoria* L.). Der Thiazinfarbstoff Methylenblau (λ_{max} = 660 nm) hingegen wird synthetisch gewonnen und dient als Redox-Indikator. Die abgebildete oxidierte Form ist tiefblau, lagert leicht Wasserstoff an und geht in die farblose, sog. Leukoform über. Diese Reduktion gelingt z. B. mit Glucose, die Leukoform kann durch Luftsauerstoff wieder oxidiert werden, erkennbar an der wiederkehrenden blauen Farbe. Mit Hilfe von Methylenblau lassen sich durch den Farbwechsel aerobe bzw. anaerobe Zustände im Zellmilieu anzeigen.



Photometrie

Photometrie. Wird die UV-Spektroskopie für die quantitative Analyse von Stoffen genutzt, spricht man von Photometrie. Die oft farblose Probe wird hierbei gegebenenfalls durch Umsetzung mit geeigneten Reagenzien in eine farbige Verbindung überführt, um deren spezifische Lichtabsorption in einem Photometer bei der Wellenlänge λ_{max} zu messen. Die Bestimmung vieler „Blutwerte" (z.B. Hämoglobin, Glucose) beruht auf diesem

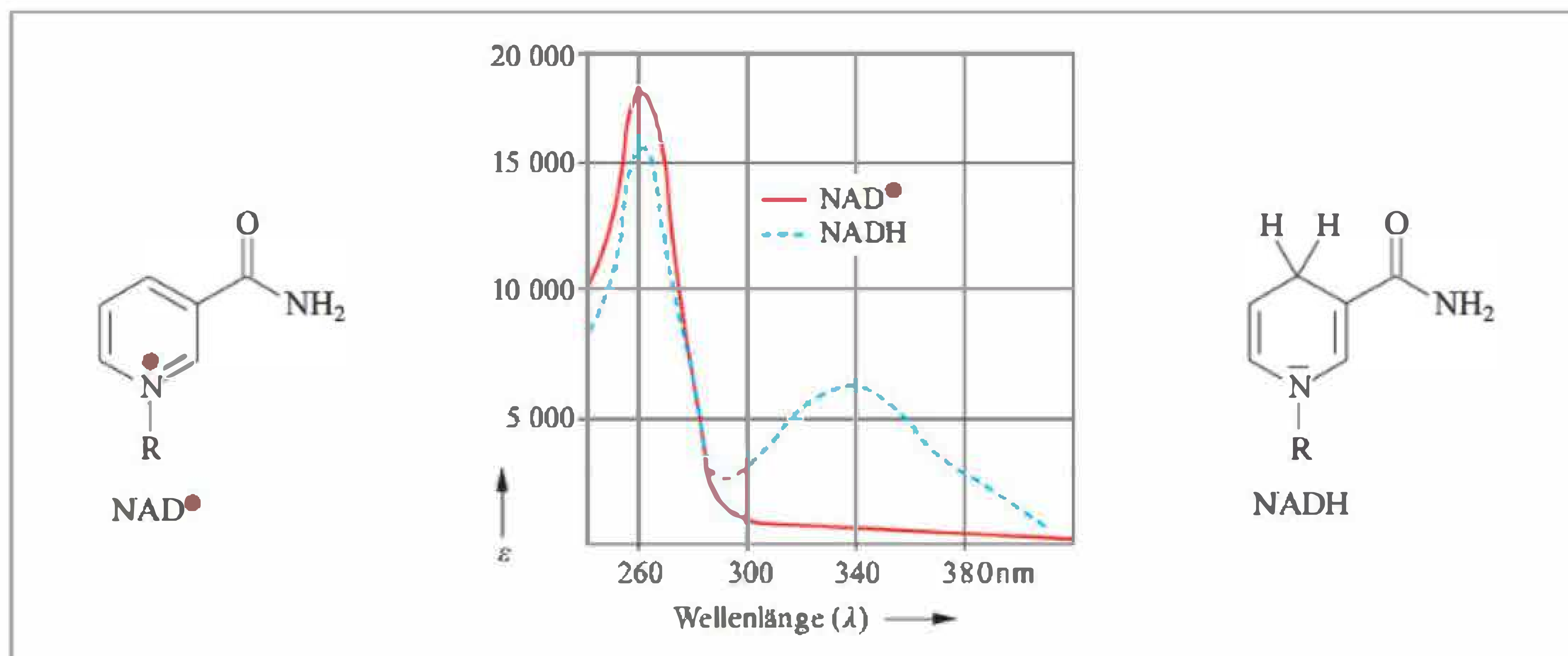


Abb. 23/4 UV-Spektren von NAD● und NADH in Wasser bei pH = 7.

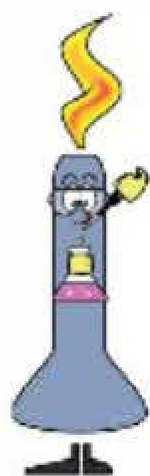
Verfahren. Weitere Anwendungen sind die Konzentrationsbestimmung bekannter Verbindungen, wie z. B. von aromatischen Aminosäuren aus Proteinen oder von Oligonucleotiden der DNA bzw. RNA mit ihren aromatischen Basen.

In Abbildung 23/4 sind als ein weiteres Beispiel die UV-Spektren des von vielen *Dehydrogenasen* benötigten Coenzyms NADH bzw. NAD● (☞ Kap. 21.3) gezeigt. Da NADH ein deutliches Absorptionsmaximum bei $\lambda = 340$ nm besitzt, während NAD● bei dieser Wellenlänge keine nennenswerte Absorption zeigt, ergibt sich die Möglichkeit, die Zunahme oder Abnahme von NADH zu messen, wenn dieses Redoxsystem Teil eines Enzymtests ist.

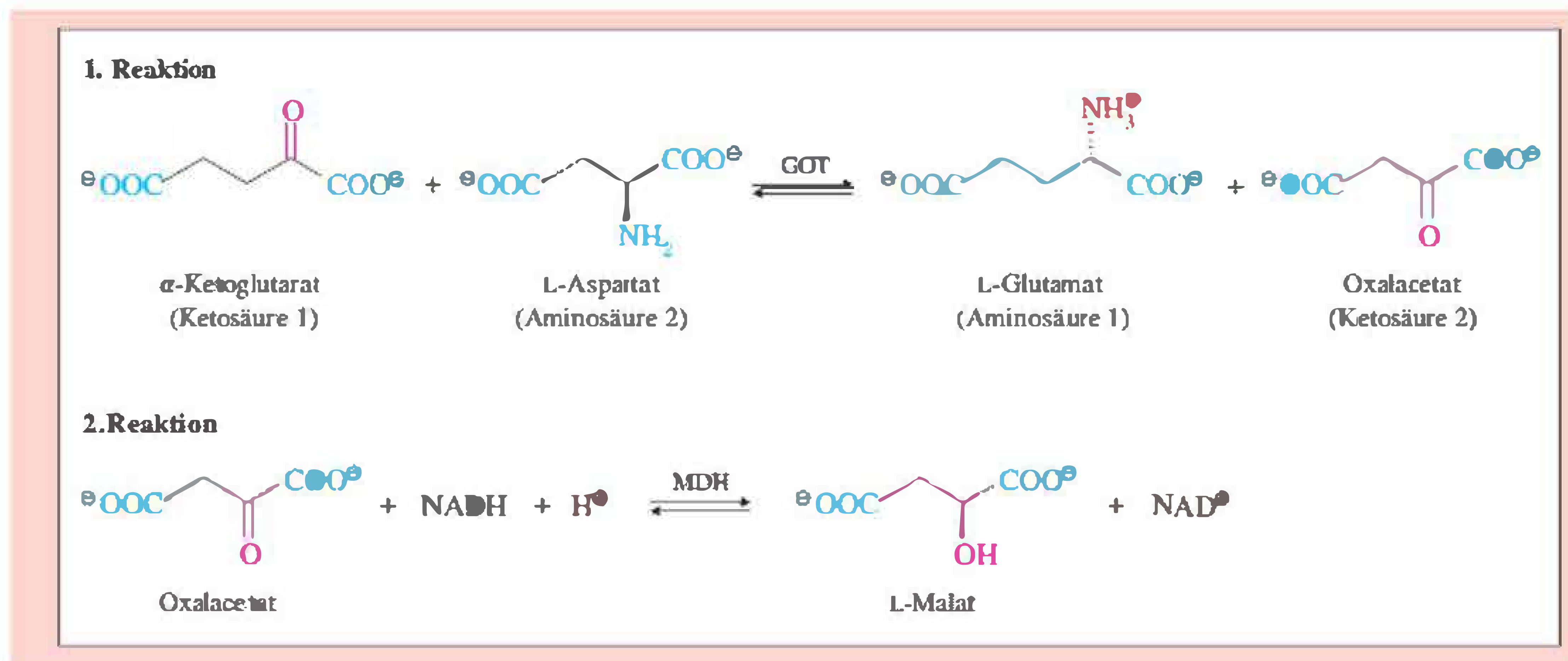


Photometrische Blutuntersuchungen

Von diagnostischer Bedeutung für Lebererkrankungen wie *Hepatitis* sowie für *Myokardinfarkt* ist u. a. die Bestimmung der Aktivität des Enzyms *Glutamat-Oxalacetat-Transaminase* (GOT). Transaminasen katalysieren die Umwandlung von Aminosäuren in die entsprechenden α-Ketosäuren. GOT ist in den Zellen des Gewebes weit verbreitet und liegt *innerhalb* der Zellen im Zytoplasma und in den Mitochondrien vor. Bei Zellschädigung wird GOT freigesetzt, d. h., der GOT-Spiegel im Blut deutet auf den Grad einer Zellschädigung hin.



Die Bestimmung des GOT-Spiegels im Blutplasma wird vollautomatisch durchgeführt und erfolgt in einem gekoppelten Enzymtest. In einer ersten Reaktion werden aus α-Ketoglutarat und L-Aspartat durch GOT L-Glutamat und Oxalacetat gebildet. Diese Reaktion lässt sich photometrisch nicht direkt verfolgen. Daher wird in einer zweiten Reaktion das Reaktionsprodukt Oxalacetat durch Malatdehydrogenase (MDH) zu Malat reduziert. Das NADH wird hierbei zu NAD● oxidiert. Die Abnahme der NADH-Konzentration wird bei der Wellenlänge 340 nm photometrisch verfolgt. Eine starke Abnahme von NADH ist auf eine hohe Konzentration an Oxalacetat zurückzuführen, was einer hohen Konzentration an GOT entspricht. Der Messwert kann für die Diagnose genutzt werden.



23.3 IR-Spektroskopie

IR-Spektroskopie wird zur Identifizierung und Strukturaufklärung organischer Verbindungen eingesetzt, z.B. bei der Analytik von Nierensteinen. Sie erlaubt die Unterscheidung einzelner funktioneller Gruppen und dient damit der Zuordnung einer Substanz zu einer Verbindungsklasse. Infrarote (IR) Strahlung hat eine größere Wellenlänge als UV-Strahlung und ist somit energieärmer als diese (Abb. 23/1). Sie wird auch als Wärmestrahlung bezeichnet, Infrarotlicht durchwärmt z.B. bestrahlte Körperteile.

Schwingungsanregung

Schwingungsanregung. Bei der IR-Spektroskopie werden durch Absorption von infrarotem Licht Schwingungen innerhalb des Moleküls angeregt. Bedingung für die Detektion dieser **Schwingungsanregung** ist eine Änderung des Dipolmoments während der Schwingung, d.h., nicht jede Schwingung ist IR-aktiv (Abb. 23/5). Das vermessene Molekül muss kein permanentes Dipolmoment besitzen. Es gibt verschiedene Arten von Schwingungen. Bei *Streckschwingungen* ändert sich der Abstand der schwingenden Atome, bei einer *Beugeschwingung* ändert sicb der Bindungswinkel. Je nachdem, ob die Molekülsymmetrie im Verlauf der Schwingung erhalten bleibt, unterscheidet man symmetrische und asymmetrische Schwingungen.

Das Messprinzip ähnelt dem bei der UV-Spektroskopie beschriebenen, d.h., man variiert die Wellenlänge der eingestrahlten Strahlung und misst die Abnahme der Strahlungs-

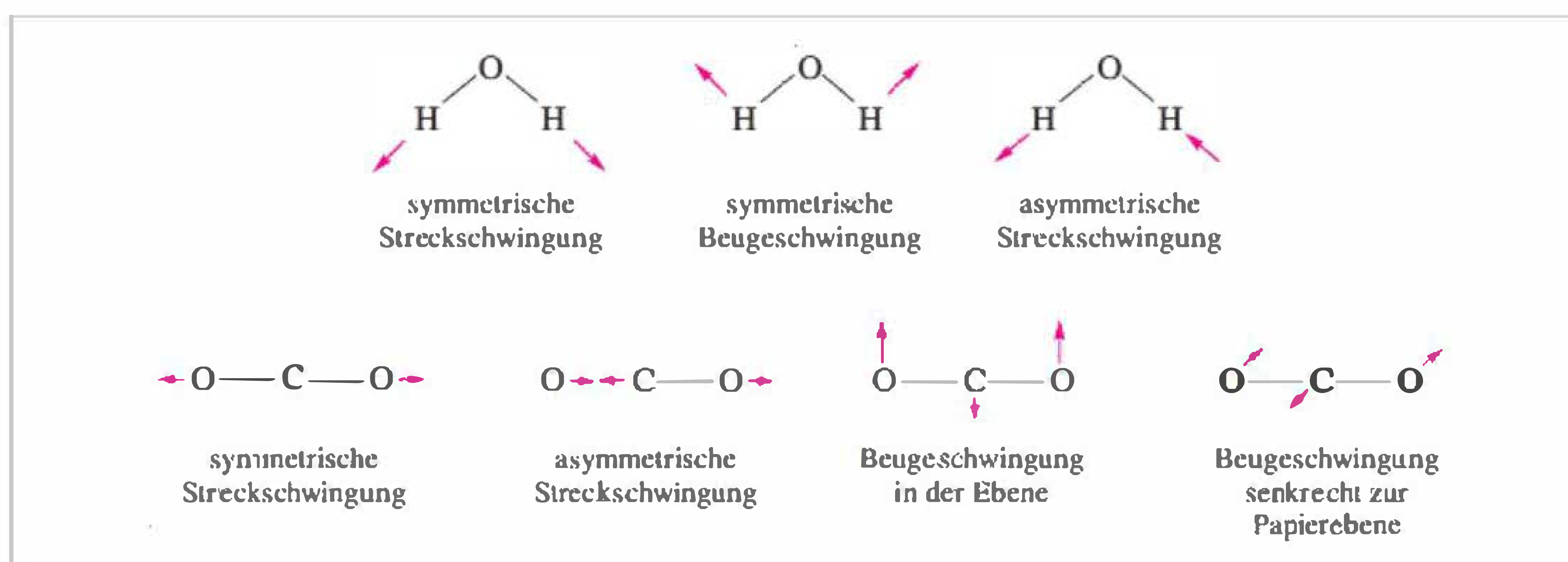


Abb. 23/5 Schwingungsfreiheitsgrade des H_2O- und CO_2-Moleküls.

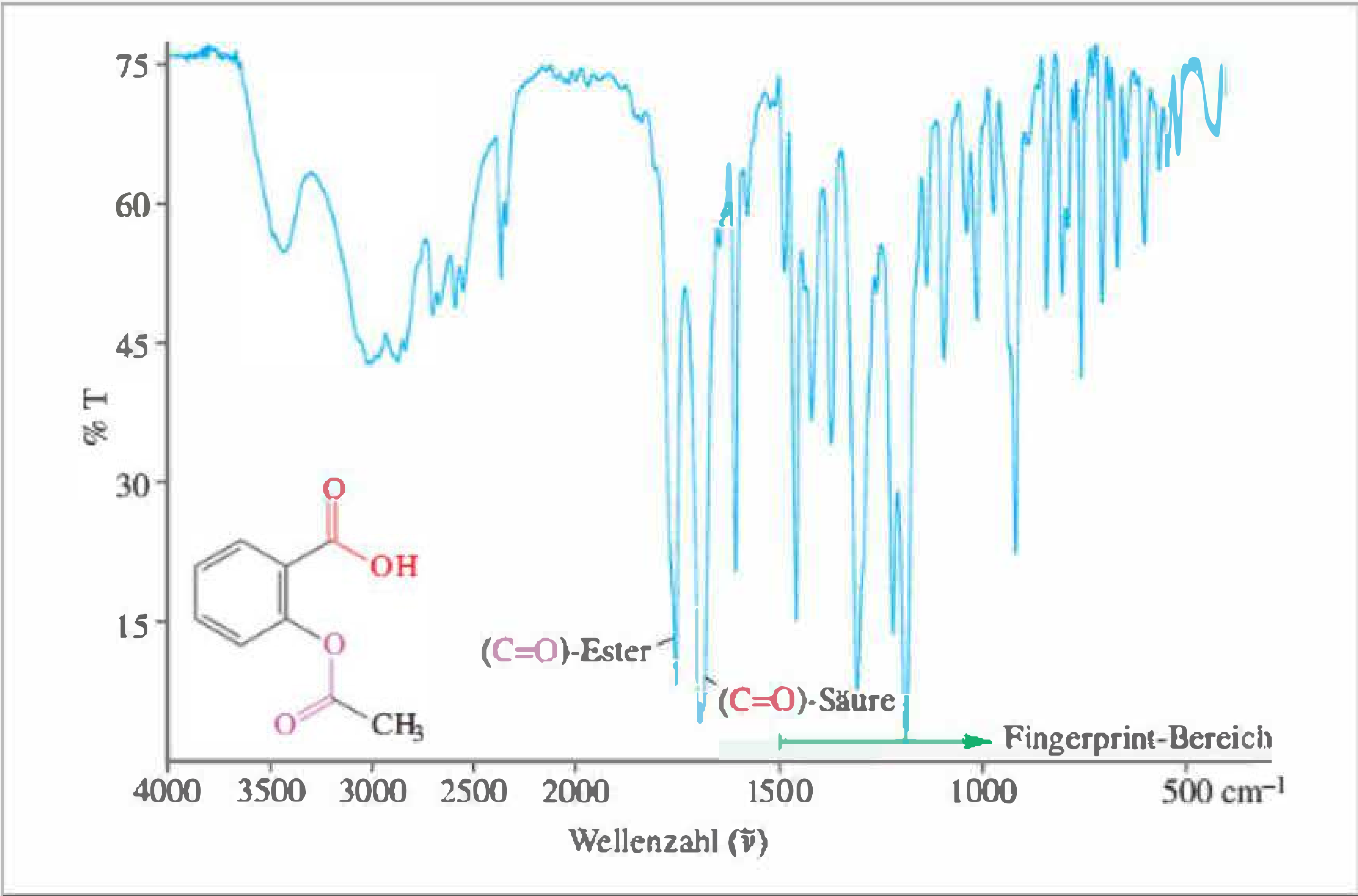


Abb. 23/6 IR-Spektrum von Acetylsalicylsäure in KBr.

IR-Spektrum

intensität beim Durchtritt durch die Probe. Im IR-Spektrum (auch Schwingungsspektrum genannt) wird Transmission (in %) gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) aufgetragen. Letztere entspricht dem reziproken Wert der eingestrahlten Wellenlänge (Abb. 23/6). Unter Transmission *(T)* versteht man die Durchlässigkeit der Probe gegenüber der IR-Strahlung. Bei 100% Transmission geht die gesamte eingestrahlte Energie durch die Probe hindurch, bei kleineren %-Werten wird ein Teil der Energie absorbiert, man sieht Absorptionsbanden mit z. T. scharfen Spitzen (Abb. 23/6).

Fingerprint-Bereich

Spektrenauswertung. Zur Auswertung betrachtet man im Spektrum zwei große Bereiche. Oberhalb 1500 cm^{-1} befinden sich Absorptionsbanden, die einzelnen funktionellen Gruppen zugeordnet werden können. Die Valenzschwingungen von z.B. C–H-, O–H-, C=O-, C=C-Bindungen werden in diesem Bereich bei verschiedenen Wellenlängen angeregt (Tab. 23/1). Unterhalb 1500 cm^{-1}, im sog. *Fingerprint-Bereich*, finden sich viele Banden, die vorwiegend von Deformationsschwingungen herrühren und charakteristisch für das Molekül als Ganzes sind. Wie ein Fingerabdruck beim Menschen charakterisiert ein IR-Spektrum ein Molekül. Wenn zwei IR-Spektren in allen Banden übereinstimmen, ist der Schluss erlaubt, dass die vermessenen Verbindungen identisch sind. Moderne FT-IR-Spektrometer (FT = Fourier-Transformation) erlauben auch bei Substanzmischungen die Zuordnung der Einzelverbindungen.

Tab. 23/1 Valenzschwingungen ausgewählter funktioneller Gruppen.

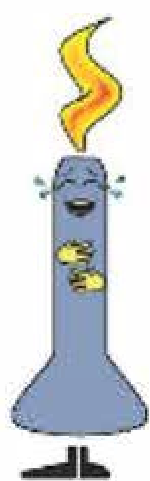
Bindung	funktionelle Gruppe	Wellenzahl
C–H	aliphatische CH_3-Gruppe	2850–2960 cm^{-1}
O–H	Alkohol (nicht assoziiert)	3590–3600 cm^{-1}
C=O	aliphatischer Ester	1735–1750 cm^{-1}
	Keton	1705–1725 cm^{-1}
	aromatische Carbonsäure	1680–1700 cm^{-1}
C=C	Alken	1620–1680 cm^{-1}
C–O	Alkohol	1040–1150 cm^{-1}

23.4 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie *(nuclear magnetic resonance, kernmagnetische Resonanz)* wird vornehmlich zur Identifizierung und Strukturaufklärung organischer Verbindungen benutzt und gehört heute zu den wichtigsten spektroskopischen Methoden der Chemie. Andere Anwendungen zielen in der Biochemie z. B. auf die Klärung der 3D-Struktur von Proteinen, auf die Untersuchung von Ligand-Protein-Wechselwirkungen oder auf den Ablauf von Stoffwechsel- bzw. Biosyntheseprozessen. In der Medizin findet die Magnetresonanz-Tomographie *(MRT, Kernspintomographie)* als bildgebendes Verfahren in der Diagnostik breite Anwendung.

Kernspin

Kernspin. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie erhält man Informationen über *Atomkerne* und deren Umgebung, so dass Rückschlüsse auf die chemische Struktur eines Moleküls möglich sind. Voraussetzung für NMR-Messungen ist das Vorliegen eines sog. Kernspins bei einzelnen Atomen einer Verbindung. Diesen kann man sich anschaulich, aber nicht ganz zutreffend als Rotation des Atomkerns um die eigene Achse vorstellen. Der Kernspin wird durch die Kernspinquantenzahl I charakterisiert, die halb- und ganzzahlige Werte ($I = 1/2, 1, 1\,1/2, \ldots 6$) annehmen kann. Ist $I = 0$, so besitzt der Kern keinen Kernspin. Dies ist der Fall für die Isotope ^{12}C, ^{16}O und ^{14}N, die mit größter Häufigkeit in organischen Molekülen anzutreffen sind. Für NMR-spektroskopische Untersuchungen geeignete Isotope sind ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{31}P und ^{19}F, die alle einen Kernspin $I = 1/2$ besitzen, und ^{2}H mit einem Kernspin $I = 1$.



Kernresonanz. Die NMR-Spektroskopie beruht auf der *Wechselwirkung von Radiowellen* (Abb. 23/1) mit den *Atomkernen* einer Verbindung, die sich hierzu in einem starken Magnetfeld befinden muss. Atomkerne mit einem Kernspin besitzen ein Drehmoment und, da sie positiv geladen sind, auch ein *magnetisches Moment*. Sie verhalten sich wie kleine Stabmagneten. Ohne weitere äußere Einflüsse sind diese magnetischen Momente statistisch verteilt. Bringt man die Probe jedoch in ein starkes homogenes Magnetfeld, so sind bei ^{1}H und ^{13}C z. B. nur zwei Einstellungen dieses magnetischen Momentes zum äußeren Magnetfeld erlaubt, die kleinen Stabmagneten richten sich parallel oder entgegengesetzt zum Magnetfeld aus. Die Einstellungen unterscheiden sich geringfügig in ihrem Energiegehalt.

Kernresonanz

Bei der ^{1}H-NMR-Spektroskopie werden kovalent gebundene Wasserstoffatome (^{1}H) untersucht. Durch Einstrahlen von Radiowellen werden Übergänge zwischen beiden Energieniveaus angeregt, was zu einer (messbaren) Energieaufnahme führt. Diese bezeichnet man als Kernresonanz. Nach dem Abstellen der Strahlung kehren die angeregten Kerne unter Abgabe von Wärme wieder ins tiefere Niveau zurück *(Relaxation)*. Dieser Prozess wird in einem alternativen Messverfahren neuerer Spektrometer als Funktion der Zeit aufgezeichnet und mathematisch in ein frequenzabhängiges Signal transformiert *(Fourier-Transformation)*. Durch Variation der eingestrahlten Frequenz oder in modernen NMR-Spektrometern durch Einstrahlung eines Frequenzbandes, lassen sich so sämtliche Kerne einer Atomsorte, z.B. ^{1}H, anregen. Aus der Lage (= chemische Verschiebung) eines Resonanzsignals im Spektrum erhält man Auskunft über die *Art der chemischen Umgebung* der einzelnen Kerne und damit über die Struktur der gemessenen Verbindung.

chemische Verschiebung

Wie viel Energie ist nötig, um eine ^{1}H-Anregung in einer Verbindung zu erreichen? Diese Frage lässt sich nur beantworten, wenn man die Stärke des externen Magnetfeldes kennt. Bei den heute verfügbaren supraleitenden Magneten (2,35 – 21,14 T) liegen die Frequenzen zwischen 100 und 900 MHz. 100 MHz entsprechen einer Radiowelle mit $\lambda = 3$ m. Die bei der Kernresonanz absorbierte Energie beträgt nur 10^{-4} bis 10^{-5} kJ/mol, ist also sehr gering.

Auswertung von NMR-Spektren. Für die Anwendung der NMR-Spektroskopie ist es wesentlich, dass das angelegte äußere Magnetfeld durch die Induktionswirkung der Elektronen und durch die Felder benachbarter Kerne abgeschwächt wird, d. h., die „effektive Feldstärke" am einzelnen Atomkern ist geringer als die angelegte. Man bezeichnet diesen Effekt auch als *Abschirmung*. Atomkerne gleicher Sorte, aber *unterschiedlicher chemischer Umgebung* zeigen daher Kernresonanz bei geringfügig *unterschiedlicher Frequenz*, was ihre Un-

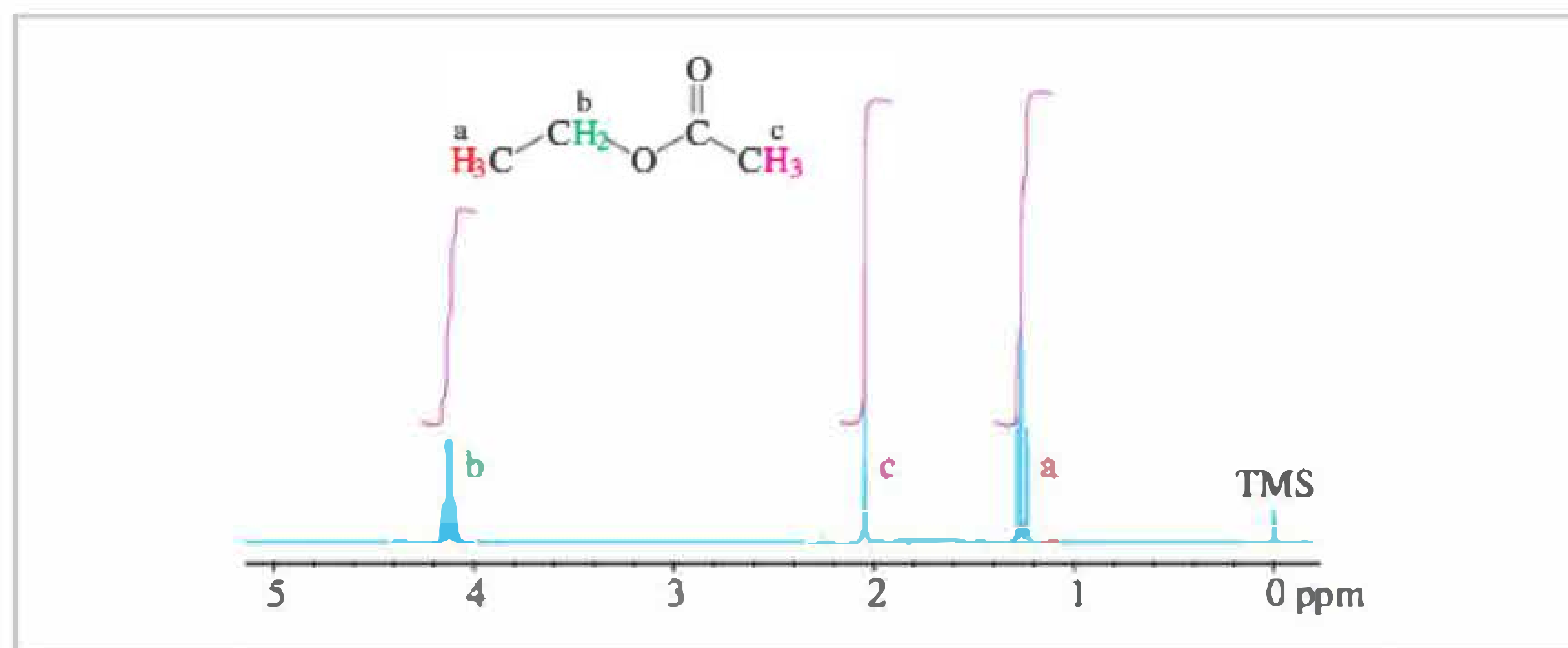


Abb. 23/7 ^{1}H-NMR-Spektrum von Essigsäureethylester in $CDCl_3$ bei 300 MHz.

terscheidung möglich macht (Abb. 23/7). Diese Unterschiede misst man in ppm (parts per million = millionster Teil) der eingestrahlten Frequenz. Relativ zu einer Eichsubstanz (für ^{1}H-NMR: Tetramethylsilan, TMS = $[CH_3]_4Si$), die mit dem Signal der H-Atome der Methylgruppen den Nullpunkt festlegt, lässt sich nun eine frequenzunabhängige Größe, die *chemische Verschiebung* δ (in ppm), definieren.

^{1}H-NMR-Spektrum

Abbildung 23/7 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von Essigsäureethylester. Die Anzahl der Signale spiegelt die Zahl unterschiedlicher Protonen im Molekül wider (hier drei), deren unterschiedliche chemische Verschiebung Rückschlüsse auf deren Umgebung zulässt.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum liefert außer der chemischen Verschiebung noch weitere Informationen. Die Fläche unter einem Signal wird integriert (in Abb. 23/7 violett markiert) und zeigt die Anzahl der Protonen an, die dieses Signal hervorrufen (hier: $CH_3 : CH_3 : CH_2$ = 3 : 3 : 2). Die Integrale führen zu relativen Zahlenverhältnissen. Außerdem gibt die Feinstruktur des Signals Auskunft über Anzahl und Geometrie benachbarter Protonen. Ähnlich, wie aneinandergereihte Stabmagneten sich gegenseitig beeinflussen, wechselwirken

Protonenkopplung

(koppeln) benachbarte Atomkerne über ihre Bindungselektronen miteinander, wodurch eine *Aufspaltung der Signale* eintritt. Die Anzahl der Linien eines Signals (= Multiplizität) und deren Abstände zueinander (= Kopplungskonstanten) werden zur Interpretation herangezogen. Tritt ein ^{1}H-Kern mit n äquivalenten benachbarten Kernen in Wechselwirkung, so erfolgt die Aufspaltung des Signals in $(n + 1)$ Linien. In unserem Beispiel (Abb. 23/7) sind die Signale für die Protonen der Ethylgruppe aufgespalten: das Signal der Methylgruppe (a) besteht aus drei Linien (Triplett), da zwei Protonen am benachbarten Kohlenstoffatom gebunden sind. Die Methylengruppe (b) zeigt vier Linien (Quartett) wegen der drei Protonen am benachbarten Kohlenstoffatom. Die Methylgruppe (c) der Essigsäure hat keine Kopplungspartner, so dass das Signal als eine Linie (Singulett) erscheint.

^{13}C-NMR-Spektren. In ähnlicher Weise wie bei der ^{1}H-NMR-Spektroskopie kann man auch die Signale beobachten und aufzeichnen, die vom Kohlenstoffisotop ^{13}C hervorgerufen werden. Dieses Isotop hat in kohlenstoffhaltigen Verbindungen eine natürliche Häufigkeit von nur 1,1 %. Um diesen geringen Anteil zu beobachten, bedarf es besonders empfindlicher Messgeräte und spezieller Messtechniken. ^{13}C-NMR-Spektren liefern Informationen über das Kohlenstoffgerüst einer organischen Verbindung und sind damit für die Strukturaufklärung besonders wertvoll.

Im Allgemeinen unterdrückt man bei der Aufnahme dieser Spektren die Kopplung einzelner Kohlenstoffatome mit benachbarten Protonen durch simultane Bestrahlung der Protonen (Protonen-Breitband-Entkopplung). Dadurch erscheinen die Signale der Kohlenstoffatome als einzelne Linien. Wegen der geringen natürlichen Häufigkeit des ^{13}C-Isotops beobachtet man keine ^{13}C-^{13}C-Kopplung. Die chemische Verschiebung der einzelnen

^{13}C-NMR-Spektrum

Signale im ^{13}C-NMR-Spektrum erlaubt in Analogie zum ^{1}H-NMR-Spektrum Rückschlüsse auf die Struktur des Moleküls (Abb. 23/8).

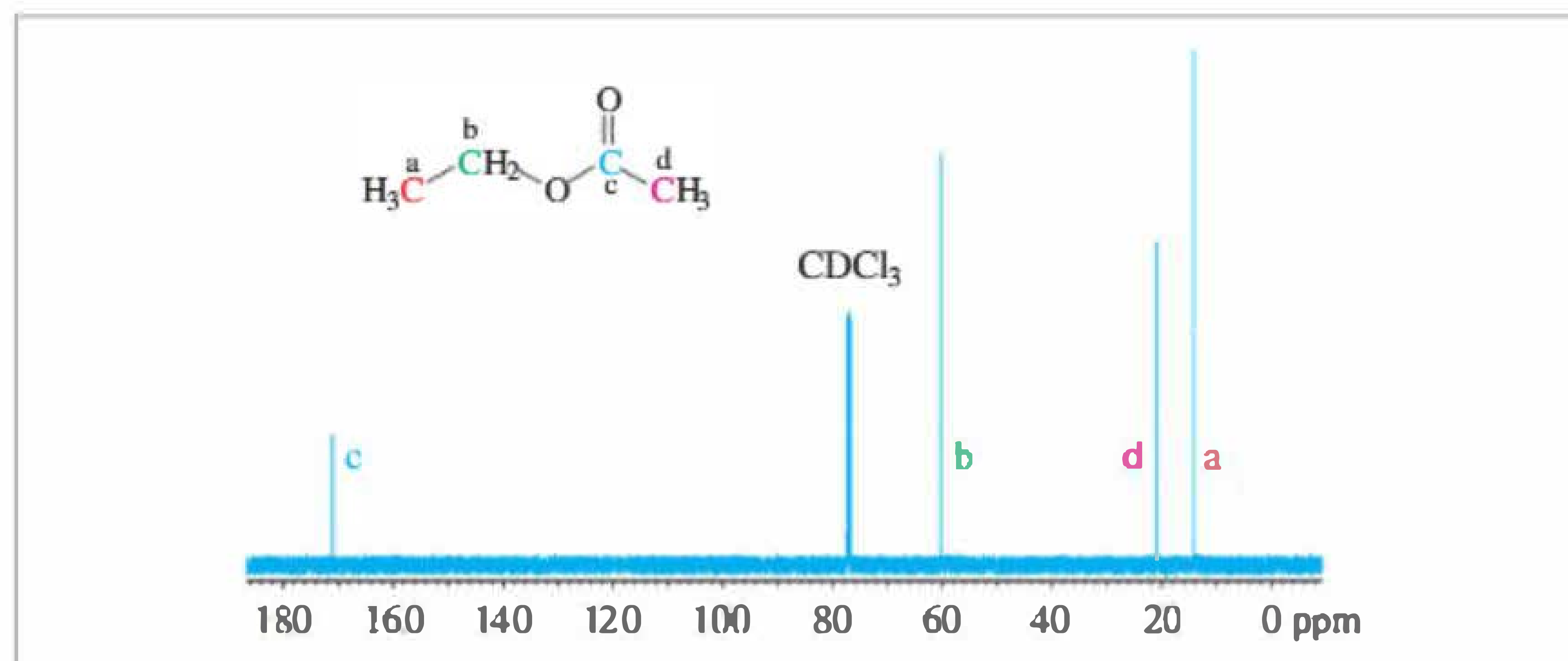


Abb. 23/8 ^{13}**C-NMR-Spektrum von Essigsäureethylester in Deuterochloroform** ($CDCl_3$) bei 125,7 MHz.

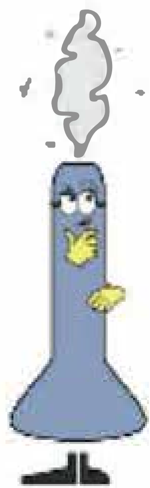
2-D und 3-D-Techniken. Neuere Entwicklungen führten zur zweidimensionalen NMR-Spektroskopie (2-D-NMR-Spektroskopie), die vor allem für die Strukturaufklärung größerer Verbindungen und für die Bestimmung der Struktur kleinerer Proteine wertvoll ist. Es gibt eine Fülle unterschiedlicher Experimente, durch die man Informationen über Nachbarschaftsverhältnisse von Atomen (z.B. ^{1}H-^{13}C, oder ^{1}H-^{1}H) durch die Kopplung einzelner Kerne über Bindungen oder aber über den Raum hinweg erhält. Neuere Techniken wie 3-D-NMR- und Sättigungstransfer-Methoden erlauben es z.B., Proteine und deren Wechselwirkungen mit Substraten zu studieren.



Magnetresonanz-Tomographie (MRT)

NMR-Spektroskopie lässt sich auch am Menschen durchführen, in der medizinischen Diagnostik spricht man dann von (N)MR-Tomographie (MRT) oder Kernspintomographie. Messsignale liefern hier die Protonen, die im Körper hauptsächlich als Bausteine des Wassers oder der Fettbestandteile gehäuft vorkommen. Wasserreiche Gewebe geben ein starkes Signal und werden im Bild hell, wasserarme (wie z.B. Knochen) ein schwaches Signal und werden im Bild dunkel (Abb. 23/9) dargestellt. Hinzu kommt, dass die erhaltenen Bilder in charakteristischer Weise davon abhängen, wie das Wasser im Gewebe gebunden ist. Auch bei gleicher Wasserdichte lassen sich verschiedene Gewebearten sowie gesundes und krankes Gewebe unterscheiden (Hell-Dunkel-Kontraste), wodurch sich Tumoren, Gefäßerweiterungen oder andere pathologische Veränderungen erkennen und lokalisieren lassen. Abbildung 23/10 zeigt den schematischen Aufbau eines MR-Tomographen. Die Aufnahme eines MR-Tomogramms (MRT) dauert mehrere Minuten, dazu muss der zu vermessende Körperteil (z.B. der Kopf) ruhig in der Öffnung des Magneten liegen. Jede Messung erfasst nur kleine Volumenelemente oder Schichten des Körperteils. Viele Messungen werden dann zu einem Gesamtbild zusammengefügt. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich zu Röntgenaufnahmen und der Computertomographie (CT) ist, dass der Organismus des Patienten nicht mit energiereicher Strahlung belastet wird. Magnetfelder können sogar positiv aus das Gehirn Einfluss nehmen, z.B. nach einem Schlaganfall.

Von funktioneller MRT (fMRT) spricht man, wenn physiologische Funktionen im Inneren des Körpers dargestellt werden. Sie basieren bei Gehirnuntersuchungen z.B. darauf, dass oxygeniertes und desoxygeniertes Blut unterschiedliche magnetische Eigenschaften hat (☞ Kap. 21.1). Durch Verwendung paramagnetischer Kontrastmittel (z.B. Gadoliniumkomplexe) werden die Parameter für die Bildgebung deutlich verbessert. Gadolinium (Gd) gehört zu den Lanthanoiden (siehe Periodensystem) und wird als $Gd^{3\oplus}$ z.B. von einem mehrzähnigen Chelator zum wasserlöslichen *Gadovist* komplexiert.



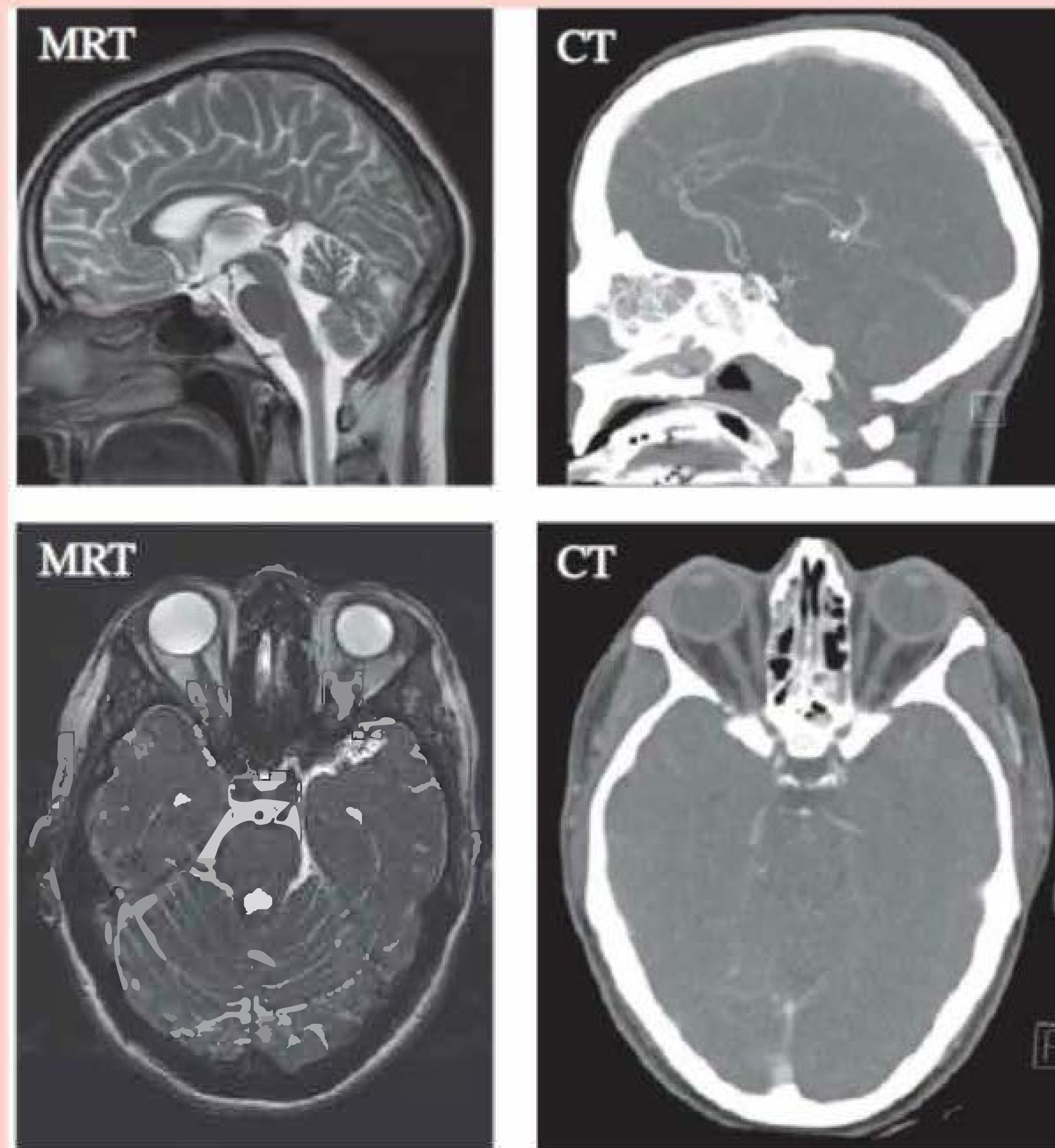


Abb. 23/9 Vergleichende MRT- und CT-Aufnahmen des Kopfs eines Patienten. Sagittale Aufnahmen (oben) und axiale Aufnahmen (unten). [T666, T667]

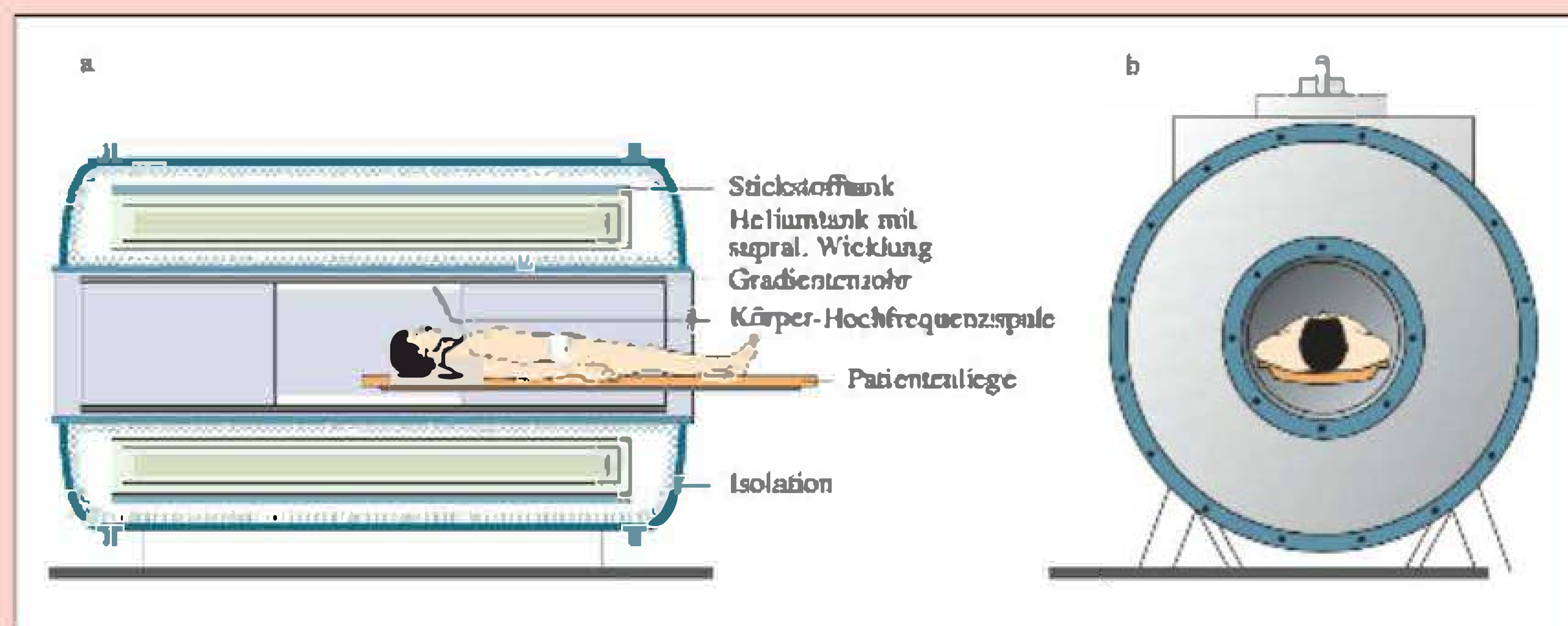


Abb. 23/10 Schematische Darstellung eines MR-Tomographen: a) Längsschnitt, b) Querschnitt. [S008-3]

23.5 Röntgenstrukturanalyse

Durch Röntgenstrukturanalyse *(X-Ray-Analyse, Diffraktometrie)* lässt sich vornehmlich in kristallinen Festkörpern die Anordnung von Atomen bestimmen, d. h. die Bindungslängen und Bindungswinkel in einem Molekül. Monochromatische Röntgenstrahlung (Abb. 23/1), deren Wellenlänge etwa den Atomabständen im Kristallgitter (ca. 10^{-10} m) entspricht, wird an den Elektronen der Gitteratome gebeugt. Dadurch führen die Elektronen eine erzwungene Schwingung aus und werden so selbst zum Emitter von Kugelwellen. Im Raum hinter dem Kristall beobachtet man Interferenzerscheinungen, die auf einer Fotoplatte aufgezeichnet werden. Die Beugungsmaxima enthalten Informationen zur Gestalt der dem Kristall zugrunde liegenden Elementarzelle, aus ihnen lassen sich Elektronendichteverteilungen und damit die Schwerpunkte der Atome berechnen. Je mehr Elektronen ein Atom besitzt, umso genauer lässt sich dessen Lage im Kristall bestimmen.

Elementarzelle

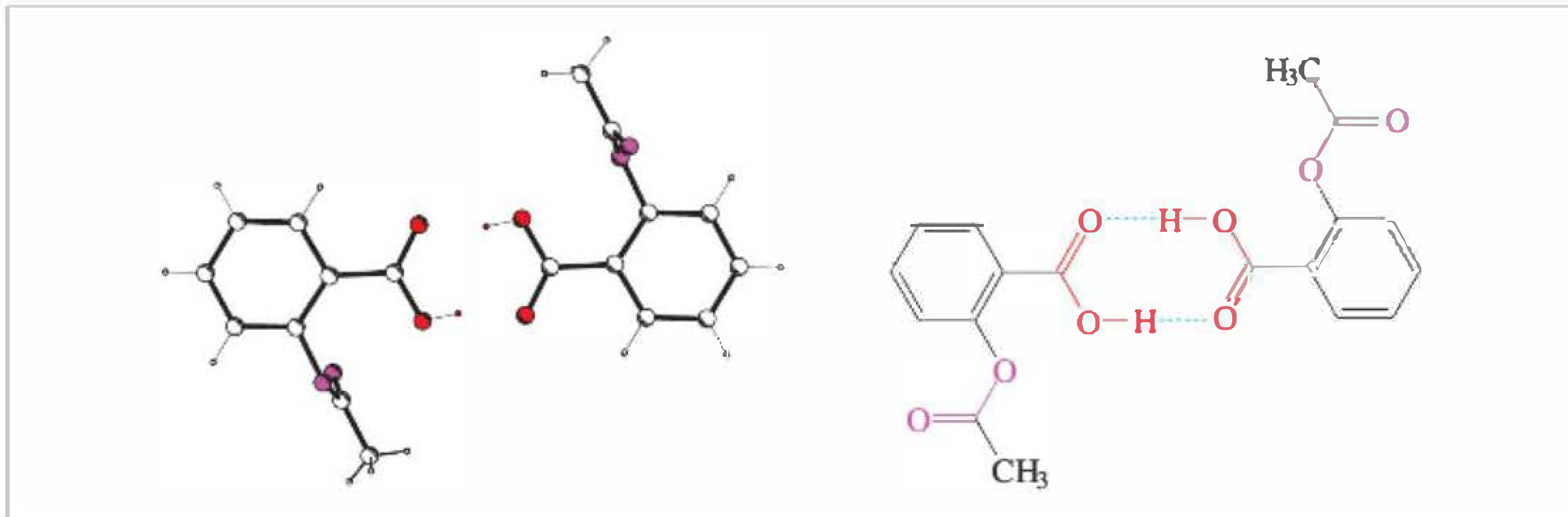


Abb. 23/11 Struktur der Acetylsalicylsäure im Kristall (modifiziert nach Kim Y et al. Chem Pharm Bull 1985;33:2641–2647).

Anwendung zur Strukturbestimmung. Damit eine Substanz untersucht werden kann, muss sie kristallin als so genannter Einkristall (Kantenlänge ca. 0,5 mm) vorliegen, in dem das Kristallgitter überall dieselbe Orientierung aufweist. Für die Züchtung derartiger Kristalle muss Zeit und Geduld aufgebracht werden. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse werden heute auch komplexe Makromoleküle wie Proteine, DNA oder sogar Viren untersucht. Viele biologisch wirksame Moleküle entfalten ihre Wirkung jedoch nur in Lösung. Man muss also berücksichtigen, dass die in Lösung vorherrschende Raumstruktur anders aussehen kann als die im Kristall. Dies gilt besonders für konformativ bewegliche Verbindungen, wie z.B. Enzyme, die mit ihrem Substrat in Wechselwirkung stehen.

Abbildung 23/11 zeigt die Struktur von Acetylsalicylsäure im Kristall. Die Kreise entsprechen berechneten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die Elektronen der einzelnen Atome. Acetylsalicylsäure kristallisiert in Schichten, die aus zentrosymmetrischen Dimeren bestehen, die über zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxygruppen verbunden sind. Die Ebene der Acetoxygruppe steht senkrecht zu der des Benzolrings. Deutlich zu erkennen ist auch, dass die C–C-Bindungen im aromatischen Benzolring mesomeriebedingt gleich lang und deutlich kürzer als die C–C-Einfachbindungen sind.

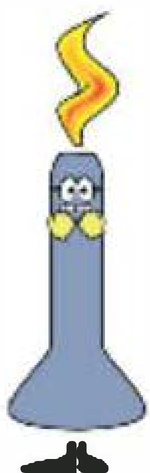


Röntgendiagnostik

Computertomographie

In der Medizin wird Röntgenstrahlung hauptsächlich in der Röntgendiagnostik zur Abbildung von Organen und Leitungssystemen oder für Schichtaufnahmen in der Computertomographie (CT) verwendet. Das Röntgenbild wird hier, im Gegensatz zur oben beschriebenen Röntgenstrukturanalyse, durch den Teil der Strahlung erhalten, die den Körper ohne Wechselwirkung durch Absorption oder Streuung passiert hat. Je größer die Elektronendichte auf dem Strahlenweg durch den Körper, umso höher ist der Anteil der Strahlung, der durch Wechselwirkung mit den Elektronen den Film nicht erreicht, und umso heller erscheint dieser Teil des Körpers auf dem Röntgenbild. Die Elektronendichte wird durch die Dicke des Objektes und die Anzahl der Elektronen darin bestimmt: Knochen sind aus Atomen mit einer hohen Atommasse, d. h. vielen Elektronen, aufgebaut, sie erscheinen im Röntgenbild weiß. Die Moleküle der Luftgase und Wasser haben niedrige Molmassen und besitzen somit eine geringe Elektronendichte, sie erscheinen schwarz. Die erhaltenen Grauabstufungen lassen sich nach zunehmender Elektronendichte auf Luft (schwarz), Fett, Wasser, Knochen und Metall (weiß) zurückführen (Abb. 23/9 und 23/12). Computertomographie (CT) wird zur Detailbeurteilung z.B. bei Krebserkrankungen häufig mit der Positronen-Emissions-Tomographie (PET) verbunden (☞ Kap. 2.6).

Röntgenstrahlung ist aufgrund ihrer kurzen Wellenlänge sehr energiereich. Weil sie im Körper unkontrolliert Ionen und Radikale bilden kann, schädigt Röntgenstrahlung den Organismus in unterschiedlicher Weise, wobei proliferierendes Gewebe (auch Krebszellen) stärker beeinträchtigt wird. Dieser Unterschied ist die Grundlage für die Strahlentherapie.



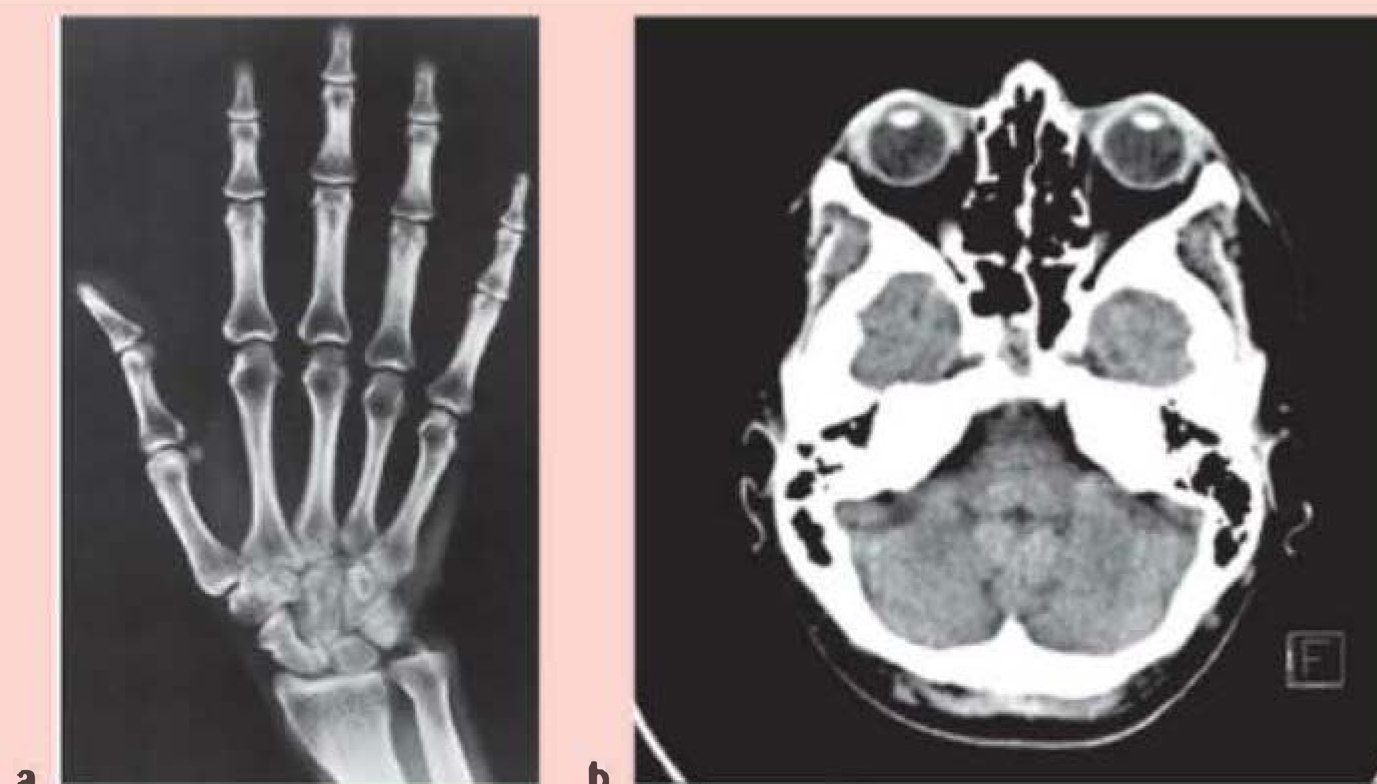


Abb. 23/12 a) Röntgenaufnahme einer rechten Hand. [R316-007] **b) Schädel-CT mit Augenlinsen** (axiale Aufnahme).

23.6 Massenspektrometrie

Mit Hilfe der Massenspektrometrie (MS) lassen sich neben Molekülmasse und Summenformel einer Verbindung auch Strukturinformationen gewinnen. Voraussetzung ist, dass die Moleküle eine Ladung tragen, d.h. als Ionen vorliegen. Die hohe Empfindlichkeit und Messgenauigkeit, die Vielfalt der Ionisationsmethoden und die mögliche Kopplung mit chromatographischen Verfahren wie HPLC (high performance liquid chromatography) machen sie zu einem sehr wertvollen und weit verbreiteten Hilfsmittel in der Analytik.

Messvorgang. Eine Substanzprobe wird in einen Strahl gasförmiger Ionen überführt, die dann nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis *(m/z)* aufgetrennt werden. Damit gehört die MS streng genommen nicht zu den spektroskopischen Methoden, da sie nicht auf der Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung beruht. Sie ist eine spektrometrische Analysenmethode.

Ein Massenspektrometer besteht aus drei Einheiten: der *Ionenquelle*, in der die Substanz ionisiert wird; dem *Analysator*, durch den die Auftrennung entsprechend dem *m/z*-Verhältnis im Vakuum erfolgt, und einem *Detektor*, der die eintreffenden Ionen registriert und als Signale aufzeichnet. Das so erhaltene Massenspektrum ist eine Auftragung der detektierten Ionen gegen die Signalintensität. Je höher das Signal ist, desto stabiler ist das zugehörige Ion (Abb. 23/13). Bei der Auswertung eines Massenspektrums muss man das mögliche Auftreten von *Isotopenmustern* berücksichtigen.

Verbesserte Methoden zur Beschleunigung und Ablenkung von Ionenstrahlen erlauben eine sehr genaue Massenbestimmung der Ionen. Durch Korrelation mit Referenzsubstanzen bekannter Masse und Summenformel lässt sich die exakte Molekülmasse so genau bestimmen, dass daraus die Summenformel des beobachteten Ions berechnet werden kann. Man spricht von *hochauflösender* Massenspektrometrie (HRMS, high resolution mass spectrometry).

hochauflösende Massenspektrometrie

Ionisierungsmethoden. Der Schlüsselschritt für die Aufnahme eines Massenspektrums ist die Ionisation der zu vermessenden Substanz. Heute steht eine Vielzahl an *Ionisierungsmethoden* zur Verfügung. Die älteste ist die Elektronenstoß-Ionisation (EI, electron impact), bei der die Probe mit energiereichen Elektronen beschossen wird. Formal verläuft die Ionisierung gemäß $M + e^{\ominus} \longrightarrow M^{\bullet} + 2\,e^{\ominus}$ unter Bildung des sog. **Molekül-Ions $M^{\bullet}$**, eines Radikal-Kations. Zur Erzeugung des Elektronenstrahls beschleunigt man Elektronen aus einer Glühkathode mit einer Spannung von 70–100 V (70–100 eV). Diese Energie übersteigt die Ionisierungsenergie organischer Moleküle um ein Vielfaches, so dass sich an die Bildung des Molekül-Ions meist Zerfallsprozesse anschließen, bei denen charakteristische

Elektronenstoß-Ionisation
Molekül-Ion

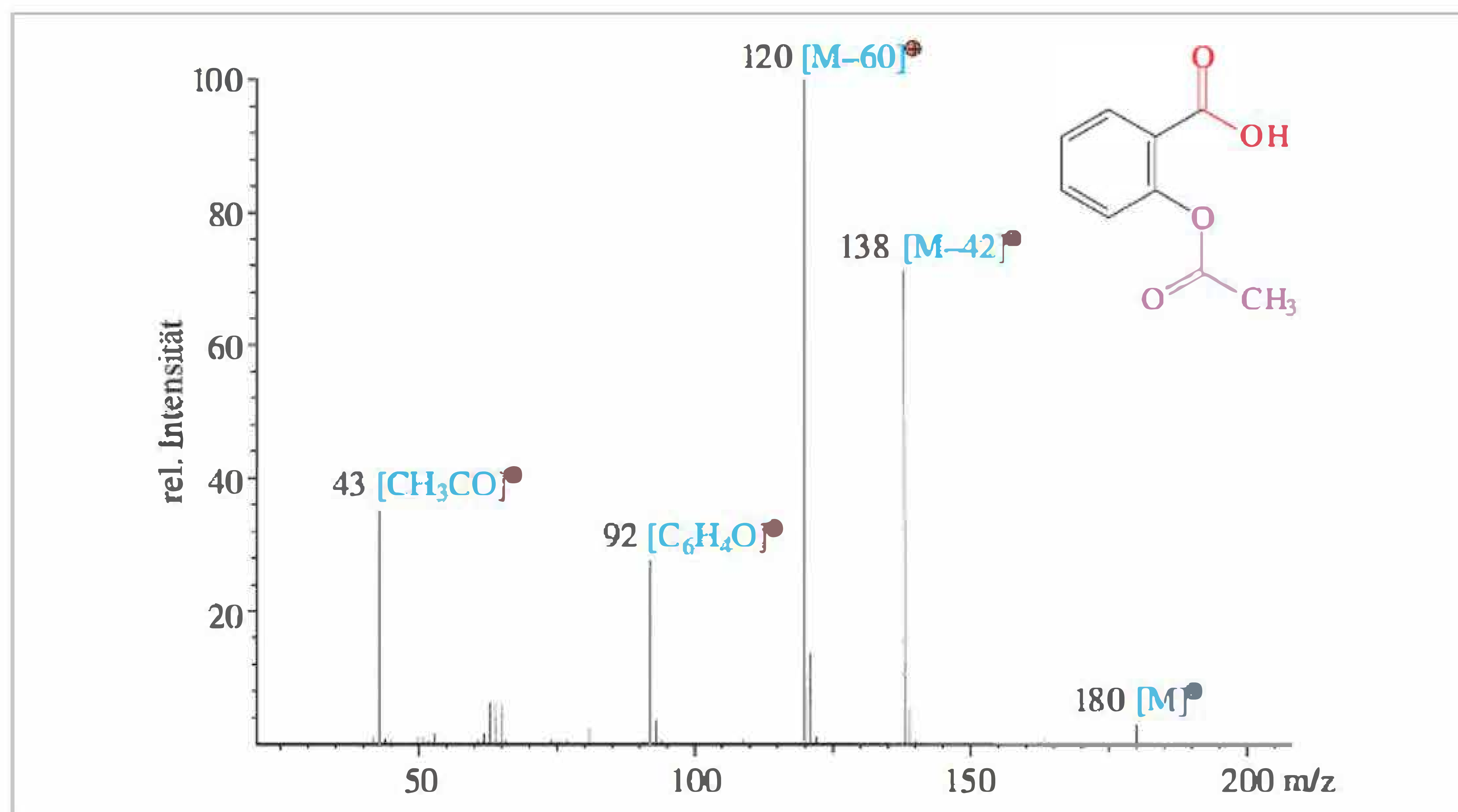


Abb. 23/13 EI-Massenspektrum von Acetylsalicylsäure ($C_9H_8O_4$, relative Molekülmasse 180 u).

Fragmentierung Fragmente (Fragment-Ionen und Neutralbruchstücke) gebildet werden. Für die Fragmentierung organischer Verbindungen gibt es verschiedene Regeln, die eine detaillierte Interpretation eines Massenspektrums erlauben (Abb. 23/13).

chemische Ionisation Bei der chemischen Ionisation (CI) erfolgt die Molekül-Ionen-Bildung durch Ion-Molekül-Reaktionen mit Reaktandgas-Ionen (z.B. $XH^{\bullet}$, wobei $X = CH_4$ oder NH_3) gemäß $M + XH^{\bullet} \longrightarrow MH^{\bullet} + X$. **FAB** Beim sog. FAB (fast atom bombardment) wird die zu untersuchende Substanz in einer schwer flüchtigen, aber flüssigen Matrix (meist Glycerin, *p*-Nitrobenzylalkohol) gelöst und mit einem Strahl schneller Atome oder Ionen (z. B. Ar, $Cs^{\bullet}$) beschossen und als Ionen aus der Matrix herausgelöst. **MALDI** Empfindliche Makromoleküle wie Proteine werden heute besser durch MALDI (matrix-assisted laser desorption ionization) ionisiert, wobei die benötigte Substanzmenge im fmol-Bereich (f = femto = 10^{-15}) liegt. Als Energiequelle dient hierbei ein gepulster Laser im UV-Bereich, die Probe wird mit einer in diesem Wellenlängenbereich absorbierenden Matrix kristallisiert (z.B. Nicotinsäure). Man detektiert Quasi-Molekül-Ionen und Ionen, die durch Zusammenlagerung mehrerer Moleküle entstanden sind.

ESI Ergänzt wird MALDI durch die Elektrospray-Ionisation (ESI), deren Anwendung ebenfalls in der schonenden Ionisation von Makromolekülen wie Proteinen liegt. Hierbei wird die Lösung einer Probe durch Anlegen eines elektrischen Potenzials und mit Hilfe eines Spraygases (z. B. N_2) in kleine Nebeltröpfchen zerstäubt (Elektrospray). Durch Anlagerung von Protonen oder anderen Ionen aus dem Lösungsmittel sind die Probenmoleküle je nach Zahl der enthaltenen basischen Gruppen einfach oder mehrfach geladen. Im Zuge der Entfernung des Lösungsmittels treten die Quasi-Molekül-Ionen (z. B. $[M + H]^{\bullet}$, $[M + Na]^{\bullet}$) in die Gasphase über. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die mögliche Kopplung mit chromatographischen Methoden (z.B. HPLC/MS).

Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Formeln, Gleichungen oder Beispiele angeben können:
Elektromagnetisches Spektrum – UV/VIS-Spektroskopie – Lambert-Beer-Gesetz – molarer Extinktionskoeffizient – Absorptionsmaximum – Chromophor – Photometrie – IR-Spektroskopie – Schwingungsanregung – Fingerprint-Bereich – NMR-Spektroskopie – Kernspin – Kernresonanz – chemische Verschiebung – Protonenkopplung – Kernspintomographie – MRT – Röntgenstrukturanalyse – Elementarzelle – Computertomographie – Massenspektrometrie – Elektronenstoß-Ionisation – Fragmentierung – hochauflösende Massenspektrometrie – chemische Ionisation – MALDI – ESL

Aufgaben

1. Was sind *Farbstoffe*? Nennen Sie drei Beispiele!
2. Sie erhalten eine Lösung, die eine bekannte UV-aktive Substanz enthält. Wie können Sie mit Hilfe der *UV-Spektroskopie* die Konzentration der Substanz in der Lösung bestimmen?
3. Warum lässt sich bei biochemischen Experimenten die *NADH-Konzentration* neben vorhandenem $NAD^{\bullet}$ bestimmen?
4. In Abbildung 22/6 ist das IR-Spektrum von *Acetylsalicylsäure* abgebildet. Welche Absorptionsbanden sind markiert? Worauf beruhen sie?
5. Wie hängen Wellenzahl und Wellenlänge zusammen?
6. Warum gibt es kein ^{12}C-NMR-Spektrum?
7. Wie viele ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Signale erwarten Sie für
   a) Aceton, b) Milchsäure und c) Acetylsalicylsäure?
8. Warum kann man in der MRT verschiedene Gewebe unterscheiden?
9. Was erscheint im MRT bzw. im CT weiß, was dunkel?
10. Warum ist ein MRT für den Patienten schonender als ein CT?
11. Was leistet die *Röntgenstrukturanalyse*? Welche Bedingung muss eine Substanz, die man untersuchen will, erfüllen?
12. Wie kommt es zum Röntgenbild von Körperteilen des Menschen?
13. Was liegt den Signalen (Peaks) im Massenspektrum zugrunde?
14. Nennen Sie drei verschiedene Ionisationsmethoden, die in der *Massenspektrometrie* Anwendung finden! Welche sind insbesondere für Proteine geeignet?
15. Kreuzen Sie an, welche Angabe oder welcher Begriff für die angegebene Spektroskopie-Methode zutrifft.

		UV	IR	NMR
15.1	Chromophor			
15.2	Kernspin			
15.3	Schwingungsanregung			
15.4	Resonanz			
15.5	Anregung von Elektronen			
15.6	Absorptionsmaxima			
15.7	Messung erfolgt in der Regel in Lösung.			
15.8	Bei der Messung befindet sich die Substanz in einem homogenen Magnetfeld.			
15.9	Photometrie			
15.10	Relaxation			
15.11	Extinktionskoeffizient			
15.12	Fingerprint-Bereich			
15.13	Spektrum liefert Strukturhinweise.			
15.14	chemische Verschiebung von ^{1}H- oder ^{13}C-Signalen			
15.15	die teuerste der drei Messmethoden			
15.16	wird für bildgebende Diagnostik genutzt			
15.17	zur Bestimmung der Enzymaktivität geeignet			
15.18	liefert Hinweise auf funktionelle Gruppen			
15.19	Die gemessene Substanz kann zurückgewonnen werden.			

Lösungen der Aufgaben

Allgemeine Chemie

Kapitel 1

1. etwa 2000.
2. 10^{10} Atome (Tab. 1/2). Bei etwa 10^{27} Atomen im menschlichen Körper ergibt sich: $l = 10^{27} \cdot 10^{-10}\,m = 10^{17}\,m = 10^{14}\,km = 10$ Lichtjahre.
3. a) Es handelt sich um das Element Phosphor mit der Ordnungszahl 15.
   b) Die Kernladungszahl beträgt 15, denn jedes Phosphoratom enthält 15 Protonen im Atomkern. Das angegebene Isotop hat die Massenzahl 31, d.h., im Atomkern sind neben den 15 Protonen noch 16 Neutronen, insgesamt also 31 Nucleonen enthalten. Jedes Phosphoratom besitzt 15 Elektronen in der Elektronenhülle, es hat die relative Atommasse 31.
4. Ein chemisches Element besteht aus Atomen mit derselben Ordnungszahl (Kernladungszahl).
5. Weil sie sich in der Kernladungszahl (= Ordnungszahl = Anzahl der Protonen im Atomkern) unterscheiden. Es sind somit verschiedene chemische Elemente. Sie dürfen sich von derselben relativen Atommasse (in beiden Fällen 11 u) nicht in die Irre führen lassen!
6. Die natürlich vorkommenden Elemente setzen sich häufig aus verschiedenen Isotopen zusammen. Der Anteil an stabilen (nicht radioaktiven) Isotopen eines Elementes ist in der Natur praktisch konstant und wird als Isotopenhäufigkeit bezeichnet. Kohlenstoff und Chlor sind Elemente, die natürlicherweise verschiedene stabile Isotope enthalten (Tab. 1/3).
7.

Symbol	A	Z	Protonen	Neutronen	Elektronen
C	12(13)	6	6	6(7)	6
Na	23	11	11	12	11
H	2	1	1	1	1
Cl	35	17	17	18	17
U	235	92	92	143	92

8. Dieses Teilchen muss einfach negativ geladen sein, da es ein Elektron mehr aufweist, als es Protonen hat. Das zugrunde liegende Element ist Fluor ($^{19}_{9}F$). Es liegt das Anion des Fluors vor, also $F^{\ominus}$
9. Ein Atomkern wird instabil und zerfällt unter Aussendung von Strahlung, wenn das Verhältnis Neutronen zu Protonen im Atomkern deutlich größer als 1 wird.
10. $^{1}_{1}H$ (Wasserstoff), $^{2}_{1}H$ (D = Deuterium), $^{3}_{1}H$ (T = Tritium). Tritium ist radioaktiv.
11. Die Protonen und Neutronen besitzen nicht genau die relative Masse 1 und die meisten Elemente sind Isotopengemische.
12. 1 mol Magnesium (Mg) enthält $6{,}02 \cdot 10^{23}$ Atome (Avogadro-Konstante), 2 mol Helium (He) doppelt soviele ($1{,}204 \cdot 10^{24}$).
    1 mol Mg: 24,3 g; 2 mol He: 8,0 g.
13. Die chemischen Eigenschaften eines chemischen Elements werden durch die Elektronenhülle, insbesondere durch die Valenzelektronen, bestimmt.
14. K-Schale: 2 Elektronen, L-Schale: 8 Elektronen, M-Schale: 18 Elektronen.
15. Hauptquantenzahl (n), Nebenquantenzahl (l), Magnetquantenzahl (m), Spinquantenzahl (s). Nein.

16. C-Atom: $1s^2\,2s^2\,2p^2$; Na-Atom: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1$. Beim Na-Atom ist das Valenzelektron ($3s^1$) am energiereichsten.
17. Ein Raum in der Elektronenhülle, in dem sich ein bestimmtes Elektron eines Atoms mit großer Wahrscheinlichkeit aufhält.
18. Die Besetzung des 1*s*- und des 2*s*-Niveaus ist bei beiden vollständig und damit gleich ($1s^2$, $2s^2$). Das 2*p*-Niveau ist bei Sauerstoff mit 4 Elektronen besetzt ($2p^4$), bei Stickstoff nur mit 3 ($2p^3$). Damit verfügt ein Sauerstoffatom über 6, ein Stickstoffatom nur über 5 Valenzelektronen.
19. Ja. Die *p*-Orbitale derselben Schale sind energiereicher als die *s*-Orbitale.
20. 1*s* (2), 2*s* (2), 2*p* (6), 3*s* (2), 3*p* (6), 4*s* (2), 3*d* (10), 4*p* (6).

Kapitel 2

1. Man kennt 118 Elemente, davon kommen 92 auf der Erde vor, eigentlich nur noch 90, weil die Elemente 43 (Technetium) und 61 (Promethium) aufgrund ihrer Halbwertszeiten längst zerstrahlt sind.
2. Die Elemente sind nach steigender Kernladungszahl in Perioden und Gruppen in einem zweidimensionalen Schema angeordnet.
3. Die Atomorbitale der einzelnen Schalen werden nach steigendem Energieinhalt besetzt. Reihenfolge: 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*, 3*d*, 4*p*.
4. Mg (Magnesium, Gruppe 2): 2; S (Schwefel, Gruppe 16): 6; P (Phosphor, Gruppe 15): 5; I (Iod, Gruppe 17): 7 Valenzelektronen.
5. Bei Nebengruppenelementen erfolgt die Elektronenbesetzung auf einer inneren Schale, während die Besetzung der äußeren Schale mit 2 Valenzelektronen in der Regel konstant bleibt. Biochemisch wichtig sind: Fe, Zn, Cu, Mn, Co (Tab. 2/4). Alle Nebengruppenelemente sind Metalle.
6. Es enthält etwa 20 Elemente mit Ordnungszahlen < 30 (Abb. 2/2).
7. Sauerstoff mit 61%, Kohlenstoff mit 23%, Wasserstoff mit 10% und Stickstoff mit 2,6% (Tab. 2/3).
8. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium. Diese vier Elemente sind Metalle. Biochemisch bedeutsam sind jedoch nur die Kationen $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $Mg^{2\oplus}$ und $Ca^{2\oplus}$.
9. Eisen mit 4–5 g (aber nicht als Metall). Eisen(II)-Ionen im Hämoglobin spielen für den Sauerstofftransport im Blut eine Rolle. Elektronenkonfiguration von Eisen ($_{26}Fe$): $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^6$.
10. Spurenelemente sind lebensnotwendig. Die pro Tag benötigte Menge ist vergleichsweise gering ist (< 1 mg), sie werden als Ionen mit der Nahrung zugeführt. Zu nennen sind als Vertreter der Übergangsmetalle z.B. Cobalt und Chrom, als Vertreter der Nichtmetalle z.B. Fluor und Iod.

> **!** Spurenelemente werden nicht als Elemente, sondern in Form von Ionen bzw. als Bestandteil von Verbindungen vom Körper aufgenommen.

11. Zum Beispiel Quecksilber, Cadmium, Blei.
12. Elemente, die natürliche oder künstlich angeregte Radioaktivität aufweisen. Sie werden in der Diagnose oder Therapie eingesetzt. Beispiele: ^{18}F, ^{131}I, ^{223}Ra (Tab. 2/6).
13. Tritium ($^{3}_{1}H$), Kohlenstoff ($^{14}_{6}C$) und Iod ($^{131}_{53}I$).
14. Nein.
15. Tritium ($^{3}_{1}H$) ist ein Radioisotop des Wasserstoffs. Es wird wegen der langen Halbwertszeit (12,3 Jahre) in der Strahlentherapie nicht verwendet. Außerdem lässt es sich nicht selektiv applizieren, weil es bei Körpertemperatur ein Gas ist und als Teil einer Verbindung sich beim Abbau überall im Körper verteilt.
15. Nuklearmedizinische Diagnose- bzw. Therapiemethoden: Positronen-Emissions-Tomographie (PET) und Bor-Neutronen-Einfang-Therapie (BNCT).
16. $^{11}_{6}C \longrightarrow {}^{11}_{5}B + \beta^{\oplus}$; $^{18}_{9}F \longrightarrow {}^{18}_{8}O + \beta^{\oplus}$
17. $\beta^{\ominus}$-Strahlung ($e^{\ominus}$)
18. Der Mensch hat kein Organ, mit dem er radioaktive Strahlung wahrnehmen könnte.

Kernchemische Reaktionen sind „ansteckend“, die Strahlung ist für den Menschen schädlich, weil sie Mutationen im Erbgut auslösen kann.

19. Richtig: 19.2, 19.5, 19.6, 19.7, 19.9, 19.10, 19.12, 19.13, 19.15; falsch: 19.1, 19.3 (Die Elemente mit der Ordnungszahl 43 und 61 gibt es in der Natur nicht mehr, da alle Isotope radioaktiv längst zerfallen sind.), 19.4, 19.8, 19.11, 19.14.

Kapitel 3

1. Glanz, hohe Dichte, gute Wärmeleitfähigkeit, gute elektrische Leitfähigkeit.
2. Es gibt im Periodensystem mehr Metalle. Metalle sind z.B. die Elemente der Gruppen 1, 2 und 13 sowie alle Nebengruppenelemente. Nichtmetalle sind z. B. die Elemente der Gruppen 17 und 18, aber auch andere Elemente der 2. und 3. Periode, die weiter rechts im Periodensystem stehen wie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel (Abb. 3/1).
3. Intermetallische Phasen, die durch Mischung verschiedener Metalle entstehen (z. B. Messing).
4. Beim Übergang von einem Atom in sein Ion ändern sich Ladung, Teilchenradius und Elektronenkonfiguration. Gleich bleiben Kernladungszahl und Teilchenmasse.
5.

Eigenschaft	Innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten	Innerhalb einer Periode von links nach rechts
metallischer Charakter	Zunahme	Abnahme
Ionisierungsenergie	Abnahme	Zunahme
Elektronenaffinität	keine durchgängige Tendenz	Zunahme
Elektronegativität	Abnahme	Zunahme
Atomradius	Zunahme	Abnahme
Ionenradius	Zunahme	keine durchgängige Tendenz

6. Für die Teilchenradien gilt: $Na^{\oplus} < Na$, $Cl^{\ominus} > Cl$, $Mg^{2\oplus} < Mg$, $I^{\ominus} > I$.
7. Nein, die elektrostatische Anziehung der Ionen wirkt in alle Richtungen des Raums.
8. Salze sind Verbindungen, die auch in festem Zustand aus Ionen aufgebaut sind. Sie kristallisieren leicht, haben hohe Schmelzpunkte und ihre Schmelzen leiten den elektrischen Strom.
9. NH_4Cl, CaF_2, $FeSO_4$, Na_2CO_3, CuS, $Ca_3(PO_4)_2$.
10. Kovalente Bindung, Elektronenpaarbindung, homöopolare Bindung.
11. Kohlenstoff: vierbindig, Wasserstoff: einbindig, Stickstoff: dreibindig, Sauerstoff: zweibindig. Verbindungen mit Wasserstoff: CH_4, H_2, NH_3, H_2O.
12. H_2O, O(–H)(–H) mit Bindungswinkel α (Lewis-Formel mit zwei freien Elektronenpaaren am O)
13. Das Sauerstoffatom ist sp^3-hybridisiert. Zwei der Molekülorbitale bilden Bindungen zu H-Atomen aus (Winkelbildung), die anderen zwei sind mit je zwei Elektronen besetzt (freie Elektronenpaare). Der Winkel ist mit 105° etwas kleiner als der Tetraederwinkel (109,5°), weil sich die mit jeweils zwei Elektronen besetzten Molekülorbitale (freie Elektronenpaare) etwas abstoßen.
14. 60 u.
15. $H_2N–NH_2$ (H und H an jedem N), O=C=O
16. Die Bindungslänge ist der mittlere Abstand zwischen den Atomkernen der H-Atome. Die Energie, die bei der Bildung einer Atombindung frei wird, ist die Bindungsenergie in kJ/mol.
17. Die sp^3-Orbitale weisen in die Ecken eines Tetraeders.
18. Die C–C-Einfachbindung ist länger und die Bindungsenergie ist kleiner als bei einer C=C-Doppelbindung. Außerdem ist bei letzterer die Rotation um die C–C-Bindungsachse stark eingeschränkt.

19. Ionisch: NaI, $FeCl_3$; kovalent: Schwefelwasserstoff, Methylamin und Tetrachlorkohlenstoff.
20. a) $\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H} > \overset{\delta-}{N}-\overset{\delta+}{H}$; b) $\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{O} > \overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{S}$; c) $\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{Cl} > \overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{L}$
21. Ein Dipolmoment haben HCl, Methanol, Methylamin und Wasser.
22. CH_4: Keines, $H_2C{=}CH_2$: Keines, $|N{\equiv}N|$: Zwei.
23. Lachgas: $\langle\overset{\ominus}{N}{=}\overset{\oplus}{N}{=}O\rangle \longleftrightarrow |N{\equiv}\overset{\oplus}{N}-\overline{\underline{O}}|^{\ominus}$ (mesomeriestabilisiert)
    Stickstoffmonoxid: $\underline{N}{=}O\rangle$ (Radikal)

Kapitel 4

1. Die kinetische Energie der Teilchen wird von fest über flüssig zu gasförmig größer, die Ordnung kleiner.
2. Ja (Hg, Br, Ga).
3. Die Tendenz zur Tropfenbildung ist eine Auswirkung der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit, bei Wasser und Quecksilber ist die Oberflächenspannung besonders groß.
4. Manche Elemente bilden je nach den äußeren Bedingungen unterschiedliche Kristallstrukturen aus, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Beispiele sind die Elemente Zinn (Sn), Schwefel (S) oder Kohlenstoff (C).
5. Druck, Temperatur, Volumen.
6. Wird der Druck über einer Flüssigkeit höher, steigt der Siedepunkt; fällt der Druck, sinkt der Siedepunkt. Wasser z. B. siedet in 4000 m Höhe schon bei ca. 80 °C.
7. Der direkte Übergang von fest in gasförmig, ohne den flüssigen Zustand zu durchlaufen.
8. Auch unterhalb des Siedepunktes haben einige Wassermoleküle genügend Bewegungsenergie, um den Flüssigkeitsverband zu verlassen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Verdunsten. Auch beim Verdunsten wird der Umgebung Wärme (entsprechend der Verdampfungswärme) entzogen.
9. Bestimmte physikalische Eigenschaften des Wassers verändern sich nicht gleichförmig, sondern weisen Umkehrungen auf. Ein bekanntes Beispiel ist die Änderung der Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur (☞ Kap. 4.6).
10. 40,7 kJ/mol.
11. 1221 kJ.
    Rechenweg: Die molare Masse von Wasser beträgt M_m = 18 g/mol. 540 mL Wasser entsprechen 540 g Wasser. Wie viel Mol sind 540 g Wasser?
    Ergebnis: $1/18 \cdot 540 = 30$ mol. $30 \text{ mol} \cdot 40{,}7 \text{ kJ/mol} = 1221$ kJ.
12. Als Trockeneis bezeichnet man festes Kohlendioxid. Man verwendet es zum Kühlen bis – 78 °C. Es geht bei dieser Temperatur ohne flüssig zu werden in den Gaszustand über, deshalb „Trockeneis".
13. a) Bei 10 °C ist Substanz A gasförmig, Substanz B flüssig.
    b) Bei – 10 °C hat Substanz A den höheren Dampfdruck, sie befindet sich dichter an ihrem Siedepunkt als Substanz B.
    c) Genau kann man das nicht sagen, weil die Molmassen und Strukturformeln nicht angegeben sind. Wenn beide Substanzen ähnliche Molmassen hätten, müssten bei Substanz B H-Brücken wirksam sein, sonst wäre die Differenz der Siedepunkte nicht erklärlich. Hinweis: Bei Substanz A handelt es sich um *n*-Butan, bei Substanz B um Methanol.
14. Die Nachfüllflasche steht unter Druck. Der verwendete Kohlenwasserstoff (*n*-Butan) ist dann flüssig. Vermindert man den Druck, tritt der Kohlenwasserstoff als Gas aus und kann entzündet werden.
15. Reinstoffe haben eine definierte chemische Zusammensetzung und unter gegebenen Bedingungen konstante physikalische Eigenschaften. Reinheitskriterien sind z. B. Schmelz- und Siedepunkt sowie spektroskopische und chromatographische Daten.
16. Die Atmosphäre enthält 78 % Stickstoff, 21 % Sauerstoff und 0,04 % (400 ppm) Kohlendioxid. Der CO_2-Anteil nimmt langsam zu.
17. Man spricht von einer echten Lösung, wenn die Teilchen der darin gelösten Stoffe klei-

ner als 3 nm sind. Bei einer kolloidalen Lösung haben die gelösten Teilchen eine Größe von 3 – 200 nm.

18. Homogen: Luft, Quellwasser, Cognac, Zahngold; heterogen: Staub, Löschschaum, Mayonnaise, Milch, Malerfarbe, Blut, schmelzendes Eis.

Kapitel 5

1. Heterogen ist ein Stoffsystem, wenn es aus mehreren Phasen besteht (z.B. gasförmig/flüssig oder flüssig/fest). Ein heterogenes Gleichgewicht liegt vor, wenn sich ein Stoff auf zwei Phasen verteilt und sich hinsichtlich der Anteile in den Phasen ein Gleichgewicht einstellt.
   Beispiele: a) Gesättigte Kochsalzlösung mit NaCl-Bodenkörper; b) Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Phasen (z.B. Ether/Wasser); c) Flüssigkeitschromatographie: Trennung eines Stoffgemisches an Kieselgel mit einem Laufmittel.
2. Eine gesättigte Lösung liegt vor, wenn sich von einem Feststoff bei gegebener Temperatur in einer vorgegebenen Menge Lösungsmittel nichts mehr löst. Kühlt man eine gesättigte Lösung ab, ohne dass der gelöste Stoff wieder ausfällt, liegt eine übersättigte Lösung vor.
3. Hydrophil/hydrophob bedeuten wasserliebend/wasserabstoßend, lipophil/lipophob bedeuten fettliebend/fettabstoßend. Die Begriffe charakterisieren das Löslichkeitsverhalten und damit die Polarität eines Stoffes. Polare Stoffe sind hydrophil/lipophob, unpolare Stoffe sind lipophil/hydrophob.
4. Die Löslichkeit eines Stoffes ist eine Stoffeigenschaft. Sie hängt von der Polarität des Stoffes, der Polarität des Lösungsmittels und der Temperatur ab, bei Gasen auch vom Druck.
5. 20% des Stoffes befinden sich in der Oberphase (Nernst-Verteilungsgesetz).
6. Der in Wasser gelöste Stoff kann durch mehrfache Extraktion mit Ether aus der wässrigen in die etherische Phase überführt und damit abgetrennt werden. Nach zweimaliger Etherextraktion befindet sich noch 1% des lipophilen Stoffs in der Wasserphase.
   Rechenweg (Anwendung des Nernst-Verteilungsgesetzes): Ether ist leichter als Wasser, bildet also die Oberphase. $K = 9$ bedeutet, dass sich nach der Verteilung 90% des Stoffes in der Oberphase und nur noch 10% im Wasser befinden. Die Wasserphase mit 10% des Stoffes wird mit frischem Ether ausgeschüttelt. Bei $K = 9$ bedeutet dies, dass sich nach der Verteilung 9% des Stoffes in der Etherphase und nur noch 1% in der Wasserphase befinden.
7. Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit hängt von der Temperatur und vom Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit ab.
8. Kohlendioxid wird unter Druck in das Wasser in der Flasche gepresst und ist im Sprudelwasser überwiegend physikalisch gelöst. Durch Öffnen der Flasche wird der Gegendruck erniedrigt und das Kohlendioxid entweicht unter Bläschenbildung (Sprudeln) aus dem Wasser.
9. Die Adsorption an ein vorgegebenes Adsorbens ist von der Größe der Oberfläche, der Konzentration bzw. dem Druck (bei Gasen) der zu adsorbierenden Substanz und der Temperatur abhängig.
10. Bei einer einfachen Diffusion findet ein Konzentrationsausgleich bestimmter Stoffe zwischen den Kompartimenten statt. Triebkraft hierfür ist die Zunahme der Entropie. Durch aktiven Transport können unterschiedliche Konzentrationen zwischen Kompartimenten aufrechterhalten werden. Das Erreichen dieses Zustandes erfordert Energie.
11. Eine semipermeable Membran ist nur für kleine Moleküle oder Ionen einer Lösung durchlässig, nicht jedoch z.B. für Proteine. Eine solche Membran findet z.B. bei der Dialyse Anwendung.
12. Der osmotische Druck ist von der Konzentration der gelösten Teilchen (Moleküle oder Ionen) in der Lösung und von der Temperatur abhängig.
13. Da der osmotische Druck mit dem des Blutes verglichen werden soll, beziehen sich die Berechnungen auf die Temperatur 37 °C = 310 K.
   a) Glucose liegt als ein Molekül vor; es gilt: $p_{osm} = 0{,}1 \cdot 8{,}31 \cdot 310$ kPa = 257,61 kPa = 2576,1 hPa = 2,5761 bar (gerundet: 2,6 bar).

b) Kochsalz dissoziiert in $Na^{\oplus}$ und $Cl^{\ominus}$ (zwei Teilchen), d.h., es gibt verglichen mit Glucose die doppelte Anzahl osmotisch wirksamer Teilchen; es gilt: p_{osm} = 5,2 bar.

c) Beim $CaCl_2$ bilden sich drei Ionen, es gilt p_{osm} = 7,8 bar.

d) Der osmotische Druck des Blutes beträgt etwa 7,9 bar (☞ Kap. 5.5.4), d.h., die Lösungen a) und b) sind hypotonisch, Lösung c) ist in etwa isotonisch.

14. Physiologisch passiert nichts, weil die Kochsalzlösung zum Blut isotonisch ist. Das Blut wird lediglich etwas verdünnt.
15. Eine 0,9%ige Kochsalzlösung ist isotonisch, d.h., in 1 L Wasser sind 9 g NaCl gelöst enthalten (☞ Kap. 5.5.4).
16. Die Membran muss für die das Potenzial bildenden Ionen permeabel werden, was z.B. durch das Öffnen von Ionenkanälen erreicht wird.
17. Die Destillation nutzt unterschiedliche Siedepunkte der zu trennenden Flüssigkeiten und baut damit auf Dampfdruckunterschieden auf, die Kristallisation nutzt unterschiedliche Löslichkeiten der zu trennenden Feststoffe.
18. Faktoren: Art des Adsorbens, Teilchengröße des Adsorbens, Art des Laufmittels, Temperatur, Polarität und Löslichkeit der zu trennenden Stoffe.
19. Ein Substanzgemisch wird auf eine dünne Schicht eines Trägermaterials (Adsorbens) aufgetragen. Durchlaufen eines Lösungsmittels durch das Trägermaterial führt zur Stofftrennung.
20. Bei der Flüssigkeitschromatographie wird das Stoffgemisch in einem Laufmittel gelöst und beim Durchlauf an einem Trägermaterial getrennt. Die mobile Phase ist flüssig. Bei der Gaschromatographie werden die Stoffe bei hohen Temperaturen verdampft und mittels eines Trägergases durch ein Trägermaterial geführt, an dem die Trennung erfolgt. Die mobile Phase ist gasförmig.

Kapitel 6

1. Massen- und Ladungsbilanz müssen ausgeglichen sein.
2. x = 3, y = 3, z = 3.
3. x = 2, y = 2.
4. 7,77 g NaOH werden benötigt.
   Rechenweg: Zunächst werden die relativen Atommassen (gerundet) der an der Reaktion beteiligten Atome dem Periodensystem entnommen. Man berechnet dann die molaren Massen von NaBr und NaOH. Bei Salzen gibt es keine Molmasse im eigentlichen Sinn, verwendet wird die Formelmasse (☞ Kap. 3.3.6).
   Relative Atommassen (in u): H = 1, Br = 80, Na = 23, O = 16.

Reaktionsgleichung:	HBr	+	NaOH	⟶	NaBr	+ H_2O
Mol-Angabe:	1 mol HBr		1 mol NaOH		1 mol NaBr	1 mol H_2O
Massen-Angabe:	81 g HBr		40 g NaOH		103 g NaBr	18 g H_2O

   Für die Berechnung ist wichtig, dass 1 mol NaOH (40 g) zu 1 mol NaBr (103 g) führt. Das Massenverhältnis ist 40 g : 103 g. Gesucht wird nun die Masse x von NaOH, die gebraucht wird, um 20 g NaBr zu erhalten. Es ergibt sich (Dreisatz):
   $\frac{40}{103} = \frac{x}{20}$. Es wird nach x aufgelöst: $x = \frac{40 \cdot 20}{103}$ = 7,77 g.
5. 1 L einer 0,5 molaren Schwefelsäure enthält 49 g H_2SO_4.
   Rechenweg: Zunächst ermittelt man die molare Masse der Schwefelsäure:
   M_m = 98 g/mol. Eine 1,0 molare Schwefelsäure enthält 98 g H_2SO_4 im Liter, eine 0,5 molare H_2SO_4 also die Hälfte, d.h. 49 g.
6. Die Abkürzung *w/v* hinter der Promille-Angabe besagt, dass 1,3 g Alkohol (*w* ist die Abkürzung für engl. *weight*) in 1 L = 1000 mL Blut (*v* ist die Abkürzung für engl. *volume*) enthalten sind. Mit Hilfe der Dichte von Ethanol (0,79 g/mL) lässt sich berechnen, wie viel mL (x) 1,3 g Ethanol sind: $x = \frac{1,3}{0,79}$ = 1,65 mL.
   Ergebnis: 1,3 g Alkohol entsprechen 1,65 mL.
   Die molare Masse von Ethanol (C_2H_5OH) beträgt M_m = 46 g/mol. Durch Dreisatz ergibt sich, wie viel Mol (x) 1,3 g Ethanol sind: $\frac{46}{1} = \frac{1,3}{x}$; $x = \frac{1,3}{46}$; x = 0,0283 mol oder 28,3 mmol.
   Ergebnis: 1,3 g Ethanol sind 28,3 mmol.
7. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Edukte, es wird nur wenig Produkt gebildet. Mathematisch betrachtet ist $K = 10^{-5}$ sehr viel kleiner als 0, d. h., das Produkt der Kon-

zentrationen der Produkte ist sehr viel kleiner als das der Edukte. Für diesen Fall lässt sich vorhersagen, dass ΔG^0 größer als 0, die Reaktion also *endergon* ist. Dies lässt sich mit der Gleichgewichtsbeziehung $\Delta G^0 = -RT \ln K$ auch berechnen:
$\Delta G^0 = -8{,}31\ \text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1} \cdot 298\ \text{K} \cdot \ln(10^{-5}) = 22808\ \text{J/mol} = 22{,}8\ \text{kJ/mol}$.

8. Konzentrationserhöhung einer der beteiligten Substanzen: Das Gleichgewicht verlagert sich so, dass dieser Stoff verbraucht wird.
   Konzentrationserniedrigung einer der beteiligten Substanzen: Das Gleichgewicht verlagert sich so, dass dieser Stoff gebildet wird.
   Die Verschiebung eines Gleichgewichts zugunsten der Produkte gelingt z.B. dadurch, dass man ein Produkt aus dem Gleichgewicht entfernt oder die Konzentration eines Eduktes stark erhöht.
9. Wärmeenergie, elektrische Energie, Lichtenergie.
10. Standardbedingungen für die Bestimmung von ΔH^0 sind 25°C (298 K) und 1,013 bar (1013 hPa, Normaldruck).
11. Flüssiges Wasser. Die kinetische Energie der Wassermoleküle im flüssigen Zustand ist größer als die der Wassermoleküle im Eis, entsprechend ist die Unordnung im flüssigen Zustand größer.
12. Die Entropie nimmt ab (aus vier Teilchen entstehen nur zwei).
13. Die Reaktion verläuft exergon.
    Rechenweg: Man setzt die gegebenen Werte in die Gibbs-Helmholtz-Gleichung ein:
    $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 15{,}7\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298\ \text{K} \cdot 0{,}215\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -48{,}3\ \text{kJ/mol}$.
    (Punktrechnung geht vor Strichrechnung.)
14. Ja, wenn der Wert der Reaktionsentropie so groß (positiv) ist, dass ΔG^0 negativ wird. Beispiele hierfür: Das Lösen von Salzen in Wasser oder das Verdunsten von Wasser bei Raumtemperatur.
15. Das MWG für die Ammoniaksynthese lautet: $K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$

    Da Gase miteinander reagieren, kann man das MWG auch über die Partialdrücke formulieren:

    $$K_p = \frac{p\,(NH_3)^2}{p\,(N_2) \cdot p\,(H_2)^3}$$

    Die Ausbeute an Ammoniak lässt sich durch Druckerhöhung und Temperaturerniedrigung steigern, da die Ammoniakbildung mit einer Volumenverringerung und Wärmeabgabe ($\Delta H^0 = -98$ kJ/mol) verbunden ist.

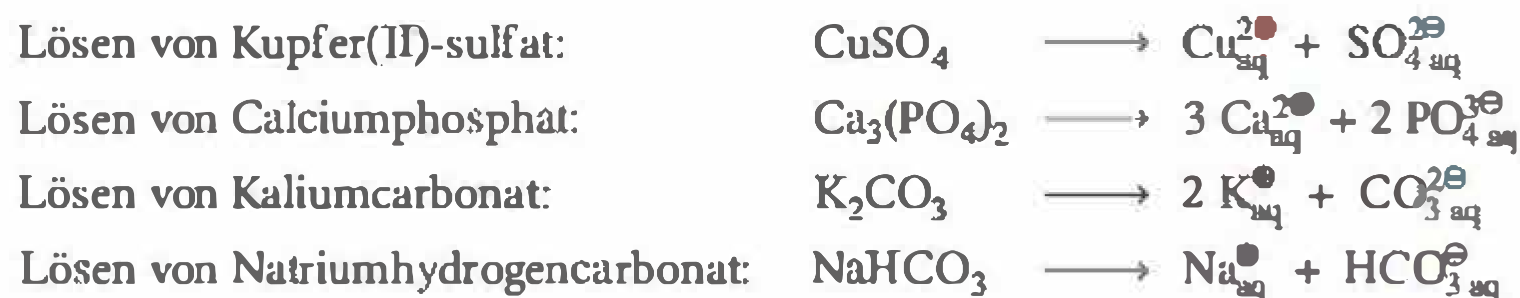
16. $K = \frac{[AB]^2}{[A]^2 \cdot [B]^2}$. Im Gleichgewicht ist $\Delta G = 0$.
17. $A + 2\,B \rightleftharpoons 2\,C + E$

    $$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K_1; \quad \frac{[C] \cdot [E]}{[D] \cdot [B]} = K_2; \quad K_{ges} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[C]^2 \cdot [E]}{[A] \cdot [B]^2}$$

18. ΔG^0 ist als Zustandsfunktion eine additive Größe. ΔG^0_{ges} ist die Summe der ΔG^0-Werte der einzelnen, miteinander gekoppelten Reaktionen.
19. Ein geschlossenes System kann nur Energie mit der Umgebung austauschen, ein offenes System Energie und Materie. Thermodynamisch gesehen ist der Mensch ein offenes System.
20. Ein thermodynamisches Gleichgewicht stellt sich in einem geschlossenen System ein. Hin- und Rückreaktion sind gleich schnell, $\Delta G = 0$. Fließgleichgewichte sind für offene Systeme typisch. Reaktionen laufen nur in eine Richtung ($\Delta G < 0$). Für bestimmte Stoffe bleibt die Konzentration konstant, aber nur deshalb, weil ständig genauso viel abfließt, wie hinzukommt. Solche Systeme können Arbeit leisten (☞ Kap. 6.7). Andererseits müssen bei einem Fließgleichgewicht Konzentrationsgradienten aufrechterhalten werden, was nur unter Zufuhr von Energie möglich ist (☞ Kap. 5.5.2).

Kapitel 7

1. Ein Salz ist ein Stoff, der auch in festem Zustand aus gegensinnig geladenen Ionen besteht. Salze haben in der Regel hohe Schmelzpunkte und bilden Kristalle.



2. Die Salze heißen Kaliumbromid bzw. Calciumfluorid.



Calciumfluorid hat die größere Gitterenergie, da das Kation zweifach positiv geladen ist und das Anion einen kleineren Radius hat.

3. Li^{+} stärker als Na^{+}, da es kleiner ist. Ca^{2+} stärker als K^{+}, da es zweifach positiv geladen ist. Mg^{2+} stärker als Ca^{2+}, da es kleiner ist. Fe^{3+} stärker als Fe^{2+}, da es höher geladen ist.
4. Der nach außen wirksame Radius vergrößert sich, es ändern sich die Diffusionseigenschaften. Dies spielt bei der Wanderung durch Ionenkanäle einer Zellmembran eine Rolle.
5. Ausfällen eines gelösten Stoffes (z.B. eines Proteins) aus seiner Lösung durch Hinzufügen eines Salzes, das die Hydrathülle des gelösten Stoffes teilweise abzieht und so dessen Löslichkeit erniedrigt. Der Prozess ist häufig reversibel.
6. Eine physiologische Kochsalzlösung ist 0,9%-ig, d.h., in 100 g der wässrigen Lösung sind 0,9 g NaCl enthalten bzw. 9 g pro Liter. Physiologisch ist diese Lösung, weil sie gegenüber Blutplasma denselben osmotischen Druck hat, man bezeichnet sie deshalb auch als isotonische Kochsalzlösung (☞ Kap. 5.5.4).
7. Der Lösevorgang ist exotherm, wenn die frei werdende Hydratationsenergie (ΔH_{Hyd}) der Ionen größer ist als die aufzuwendende Gitterenergie (ΔH_{Gitter}). Die Lösungsenthalpie ($\Delta H_L < 0$) wird negativ, die Lösung erwärmt sich. Kehren sich die Verhältnisse um, löst sich das Salz endotherm.
8. $Lp = [Ca^{2+}] \cdot [F^{-}]^2\ mol^3/L^3$. Dissoziationsgleichung: ☞ Lösung von Aufgabe 2.
   $Lp = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2\ mol^5/L^5$. Dissoziationsgleichung: ☞ Lösung von Aufgabe 1.
9. In einem Liter Wasser lösen sich 6,9 mg Calciumcarbonat ($CaCO_3$).
   Rechenweg:
   a) Lösen von Calciumcarbonat: $CaCO_3 \longrightarrow Ca^{2+}_{aq} + CO^{2-}_{3\,aq}$
   b) Löslichkeitsprodukt: $Lp = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 4{,}8 \cdot 10^{-9}\ mol^2/L^2$
   c) $[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}]$, daher gilt:
   $[Ca^{2+}]^2 = 4{,}8 \cdot 10^{-9}\ mol^2/L^2$ und weiter $[Ca^{2+}] = \sqrt{4{,}8 - 10^{-9}} = 6{,}9 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Da 1 mol Ca^{2+} aus 1 mol $CaCO_3$ hervorgeht, beträgt die gelöste Menge $CaCO_3$ ebenfalls $6{,}9 \cdot 10^{-5}$ mol/L.
   Die molare Masse (Formelmasse) von $CaCO_3$ beträgt $M_m = 100$ g/mol (relative Atommassen Ca = 40 u, C = 12 u, O = 16 u). Wie viel Gramm (m) sind die gelöste Menge $CaCO_3$? Formel: $m = M \cdot n$
   $m = 100\ g/mol \cdot 6{,}9 \cdot 10^{-5}\ mol/L = 6{,}9 \cdot 10^{-3}\ g/L = 6{,}9\ mg/L$.
10. Obwohl die Lösungsenthalpie positiv ist ($\Delta H_L > 0$), das System also abkühlt, ist der Vorgang exergon ($\Delta G < 0$). Man muss neben ΔH_L auch die Entropieänderung des Systems betrachten. Ist diese deutlich positiv ($\Delta S > 0$), dann nimmt die Unordnung des Systems zu, was für Lösevorgänge von Salzen typisch ist. Den Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen findet man in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Sobald $\Delta H < T\Delta S$, wird $\Delta G < 0$ wegen des negativen Vorzeichens vor $T\Delta S$. Der Lösevorgang ist dann insgesamt exergon.
11. Das Salz mit dem kleinsten Löslicbkeitsprodukt (AgI) fällt als Erstes aus.
    Fällungs-Reaktion: $NaI + AgNO_3 \longrightarrow AgI\downarrow + NaNO_3$.
12. Eine Aufgabe für Denksportler: Die Pb^{2+}-Konzentration beträgt nach der Fällung $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ mol/L.

Lösungsweg:

a) Es findet eine Fällungs-Reaktion statt: $Pb^{2+}_{aq} + 2\,I^{-}_{aq} \longrightarrow PbI_2\downarrow$

b) Das Löslichkeitsprodukt lautet: $Lp = [Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^2 = 10^{-8}\ mol^3/L^3$.

c) Für die Rechnung gehen wir von einer 0,1 M Bleisalzlösung aus ($[Pb^{2+}] = 0{,}1$ mol/L). Um eine gute Fällung zu erreichen, benötigen wir eine 0,2 M Iodidlösung ($[I^{-}] = 0{,}2$ mol/L), weil pro Pb^{2+} zwei I^{-} benötigt werden. Wir geben die Iodidlösung dazu, am Ende geht es um die Pb^{2+}-Konzentration in der Fällungslösung, in der sich PbI_2 als Bodenkörper befindet.

d) Wir greifen auf das Löslichkeitsprodukt zurück und arbeiten in 1. Nährung mit der Konzentration der Iodidlösung. $Lp = [Pb^{2+}] \cdot (0{,}2\ mol/L)^2 = 10^{-8}\ mol^3/L^3$.

Daraus folgt:

$$[Pb^{2+}] = \frac{10^{-8}\ mol^3/L^3}{0{,}04\ mol^2/L^2} = \frac{10^{-8}}{4 \cdot 10^{-2}} = 2{,}5 \cdot 10^{-7}\ mol/L.$$

13. Weil Ba^{2+} mit Ammoniak keinen löslichen Komplex bildet. Anders liegt der Fall beim ebenfalls schwer löslichen AgCl. Ag^{+} bildet mit Ammoniak den löslichen Diamminsilber(I)-Komplex, d. h., AgCl löst sich in Ammoniaklösung komplett auf.
14. Die Systeme b) und c).
Begründung: Im festen Natriumchlorid bilden die Ionen ein Kristallgitter und sind in diesem nicht beweglich. In der Schmelze oder in wässriger Lösung hingegen sind die Ionen beweglich und können Ladung transportieren. Die elektrische Leitfähigkeit basiert auf einer Ionenwanderung und ist mit einer chemischen Veränderung der Ionen an Anode und Kathode verbunden.
15. Bei der Elektrolyse einer wässrigen NaCl-Lösung entstehen Chlor (Cl_2) als Gas an der Anode und Wasserstoff (H_2) als Gas an der Kathode. In der Lösung bleibt NaOH (in Wasser gelöst) übrig.
Anode: $2\,Cl^{-} \longrightarrow Cl_2\uparrow + 2\,e^{-}$ (Oxidation)
Kathode: $2\,H_2O + 2\,e^{-} \longrightarrow H_2\uparrow + 2\,OH^{-}$ (Reduktion)
Gesamtgleichung: $2\,Na^{+} + 2\,Cl^{-} + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,Na^{+} + 2\,OH^{-} + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$
16. Im Salz- oder Süßwasser sind erhebliche Salzanteile gelöst (z. B. NaCl, $Ca(HCO_3)_2$), die die Leitfähigkeit das Wassers erhöhen. Auch ein entfernt ins Wasser einschlagender Blitz gefährdet den Badenden, weil der Stromschlag durch das Wasser geleitet wird.
17. K^{+} und Mg^{2+}.
18. Schutzstoffe im Harn verhindern den Fällungs- bzw. Kristallisationsprozess.
19. Durch Auflösen und Ausschwemmen, Zertrümmern (z. B. mit Stoßwellen) oder Operation.
20. Haupt- und Nebenkanäle der Zahnwurzel müssen nachhaltig desinfiziert sein, damit sich im Zahn oder an der Zahnwurzel keine Entzündungsherde bilden, die eine chronische Erkrankung hervorrufen können.

Kapitel 8

1. Säuren sind Protonendonatoren, z. B. Salzsäure (HCl), Kohlensäure (H_2CO_3) oder Oxalsäure (HOOC-COOH). Basen sind Protonenakzeptoren, z. B. Natronlauge (NaOH) oder Ammoniak (NH_3).
2. Säure/Base-Reaktionen verlaufen in wässriger Lösung unter Protonenübertragung. Von besonderer Bedeutung ist die Eigendissoziation des Wassers:


$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{+} + OH^{-}$.

3. *Säure/konj. Base*


$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^{-} + H_3O^{+}$ — $H_3PO_4/H_2PO_4^{-}$


$H_2PO_4^{-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^{+}$ — $H_2PO_4^{-}/HPO_4^{2-}$


$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^{+}$ — HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}

$$K_{s2} = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H_3O^{+}]}{[H_2PO_4^{-}]}$$

4. a) Wasser: $H_2O + HCl \rightleftharpoons H_3O^{+} + Cl^{-}$; $H_2O + NH_3 \rightleftharpoons OH^{-} + NH_4^{+}$
   b) Hydrogensulfid:
   $HS^{-} + HCl \rightleftharpoons H_2S + Cl^{-}$; $HS^{-} + OH^{-} \rightleftharpoons S^{2-} + H_2O$
   c) Hydrogencarbonat: $HCO_3^{-} + HCl \rightleftharpoons H_2CO_3 + Cl^{-}$
   (Die entstehende Kohlensäure zerfällt in CO_2 und H_2O);
   $HCO_3^{-} + OH^{-} \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O$
5. Das Ionenprodukt des Wassers ist das Produkt aus Hydroniumionen-Konzentration und Hydroxidionen-Konzentration entsprechend der Eigendissoziation des Wassers: $[H_3O^{+}] \cdot [OH^{-}] = K_w = 10^{-14}\ mol^2/L^2$ (bei 22 °C).
   Nimmt man von vorstehendem Ausdruck den negativen dekadischen Logarithmus so erhält man: pH + pOH = 14.
6. pH = 5; pOH = 9.
   Rechenweg: $[H_3O^{+}] = 10^{-5}$ mol/L, der negative dekadische Logarithmus der Hydroniumionen-Konzentration führt zum pH-Wert.
   $-\lg [H_3O^{+}] = -\lg 10^{-5}$ ergibt: pH = 5; pOH = 14 – pH = 14 – 5 = 9.
7. pH = 0 entspricht einer Wasserstoffionen-Konzentration von 1 mol/L, das bedeutet: $[H_3O^{+}] = 10^0 = 1$ mol/L ($10^0 = 1$). Nimmt man von vorstehendem Ausdruck den negativen dekadischen Logarithmus, so erhält man $-\lg [H_3O^{+}] = -\lg 10^0$; pH = 0 (lg 1 = 0).
   Beispiel: Eine 1 M HCl hat ungefähr pH = 0, ein derartiger pH-Wert hat also einen ganz realen Hintergrund.
8. Das Ammoniumion reagiert als Säure, Ammoniak selbst ist eine typische Base. Es liegt ein konjugiertes Säure-Base-Paar vor (NH_4^{+}/NH_3).



$NH_4^{+} + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^{+}$ $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^{+} + OH^{-}$

$$K_s = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^{+}]}{[NH_4^{+}]} \qquad K_b = \frac{[NH_4^{+}] \cdot [OH^{-}]}{[NH_3]}$$

$$pK_s = -\lg \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^{+}]}{[NH_4^{+}]} \qquad pK_b = -\lg \frac{[NH_4^{+}] \cdot [OH^{-}]}{[NH_3]}$$

$$pK_s + pK_b = 14$$

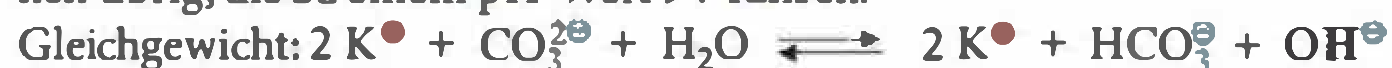
9.

Edukte:		Produkte:
$Na_2S + 2\ HCl$	⟶	$2\ NaCl + H_2S$
Natriumsulfid, Chlorwasserstoff		Natriumchlorid, Schwefelwasserstoff
$KCN + H_2SO_4$	⟶	$KHSO_4 + HCN$
Kaliumcyanid, Schwefelsäure		Kaliumhydrogensulfat, Blausäure

   Die Reaktionen laufen ab, da die jeweils stärkere Säure (HCl bzw. H_2SO_4) die schwächere (H_2S bzw. HCN) aus ihrem Salz verdrängt.
10. a) H_3O^{+} (Hydroniumion), b) H_2CO_3 (Kohlensäure), c) H_3PO_4 (Phosphorsäure)
11. a) 0,01 M HCl: pH = 2; 0,05 M H_2SO_4: pH = 1.
    Rechenweg: Salzsäure ist eine starke Säure, also gilt für ihre Lösungen pH = – lg *c*(Säure). Die Säurekonzentration 0,01 mol/L (10^{-2}) entspricht der Hydroniumionen-Konzentration. Der negative dekadische Logarithmus von 10^{-2} ergibt 2, also pH = 2.
    Rechenweg: Schwefelsäure ist ebenfalls eine starke Säure. Hier ist aber zu bedenken, dass die Hydroniumionen-Konzentration annähernd doppelt so hoch ist wie der Wert für *c*(Säure), weil H_2SO_4 zweiprotonig ist. Also gilt hier $[H_3O^{+}] = 2 \cdot 0{,}05 = 0{,}1\ mol/L = 10^{-1}$ mol/L, der negative dekadische Logarithmus ergibt pH = 1.
    b) Salzsäure mit pH = 4 ist 10^{-4} (0,0001) molar; Natronlauge mit pH = 12 ist 10^{-2} (0,01) molar. Bei NaOH geht man zur Berechnung der Konzentrationsangabe von pH + pOH = 14 aus.
    Auf unser Beispiel angewandt: pOH = 14 – 12 = 2. Hebt man jetzt den Logarithmus auf („entlogarithmiert"), steht da $[OH^{-}] = 10^{-2}$ mol/L = 0,01 mol/L.

c) 0,1 M Ameisensäure: pH = 2,4; 0,1 M Ammoniaklösung: pH = 11,1.
Rechenweg: Ameisensäure ist eine schwache Säure, die pH-Berechnung erfolgt nach $pH = \frac{1}{2}\,(pK_s - \lg c(\text{Säure}))$. Wir setzen die gegebenen Werte ein:
$pH = \frac{1}{2} \cdot (3{,}8 - (\lg 0{,}1)) = \frac{1}{2} \cdot (3{,}8 - (-1)) = \frac{1}{2} \cdot 4{,}8 = 2{,}4$.
Rechenweg: Ammoniak ist eine schwache Base, hier wird zunächst der pOH-Wert mit folgender Formel bestimmt: $pOH = \frac{1}{2}\,(pK_b - \lg c(\text{Base}))$. Wir setzen die gegebenen Werte ein:
$pOH = \frac{1}{2}\,(4{,}8 - \lg(0{,}1)) = \frac{1}{2}\,(4{,}8 - (-1)) = \frac{1}{2} \cdot 5{,}8 = 2{,}9$.
Um zum pH-Wert zu kommen, muss man die Beziehung pH + pOH = 14 anwenden: pH = 14 – pOH = 14 – 2,9 = 11,1.

d) Essigsäure mit pH = 3,4 ist 10^{-2} = 0,01 molar.
Rechenweg: Essigsäure ($H_3C{-}COOH$) ist eine schwache Säure, für die Beziehung zwischen pH-Wert und Konzentration gilt die Formel:
$pH = \frac{1}{2}\,(pK_s - \lg c(\text{Säure}))$. Einsetzen der vorgegebenen Werte führt zu:
$3{,}4 = \frac{1}{2}\,(4{,}8 - \lg c(\text{Säure}))$| auf beiden Seiten mal 2
$6{,}8 = 4{,}8 - \lg c(\text{Säure})$| auf beiden Seiten minus 4,8 und mal –1
$-2 = \lg c(\text{Säure})$| entlogarithmieren
$c = 10^{-2}$ mol/L = 0,01 mol/L.

12. Indikatoren sind schwache organische Säuren oder Basen, die in protonierter Form (HInd) eine andere Farbe besitzen als in deprotonierter Form ($Ind^{\ominus}$). Der Umschlagsbereich ist der pH-Bereich, in dem sich die Farbe eines Indikators ändert. Er ist definiert als: $pH = pK_{Ind} \pm 1$, d.h., der Farbumschlag ist für das Auge erst dann deutlich, wenn die Konzentration der protonierten Form (HInd) etwa 10-mal größer ist als die der deprotonierten Form ($Ind^{\ominus}$).
Ein typischer pH-Indikator ist Lackmus (rot/blau) oder Phenolphthalein (farblos/ rot).
13. 
$H_3PO_4 + 3\,KOH \longrightarrow K_3PO_4 + 3\,H_2O$.
14. Grundsätzlich ist der Energiebetrag der Neutralisationswärme unabhängig von der Säurestärke. Salzsäure ist als starke Säure vollständig dissoziiert, die Neutralisationswärme wird in vollem Umfang verfügbar. Essigsäure ist als schwache Säure nur zu einem kleinen Teil (ca. 1%) dissoziiert. Ihre vollständige Dissoziation während der Neutralisation ist Energie verbrauchend (Dissoziationsenergie), wozu ein Teil der Neutralisationswärme benötigt wird.
15. Kaliumcarbonat ist das Salz einer starken Base (KOH) und einer schwachen Säure (H_2CO_3). Seine wässrige Lösung reagiert basisch, da die Carbonat-Ionen mit Wasser im Gleichgewicht stehen und teilweise Hydrogencarbonat bilden. Es bleiben OH-Ionen übrig, die zu einem pH-Wert > 7 führen.

Gleichgewicht: $2\,K^{\oplus} + CO_3^{2\ominus} + H_2O \rightleftharpoons 2\,K^{\oplus} + HCO_3^{\ominus} + OH^{\ominus}$
16. Die Titrationskurve von 0,1 M Salzsäure mit einer starken Base beginnt bei pH = 1 (Anfangs-pH), hat einen symmetrischen Verlauf und der Äquivalenzpunkt liegt beim Neutralpunkt pH = 7 (Abb. 8/1). Es gibt keinen Pufferbereich.
Die Titrationskurve von 0,1 M Essigsäure mit einer starken Base beginnt bei pH = 2,9 (Anfangs-pH) und hat einen flacheren Verlauf. Der Äquivalenzpunkt liegt im Basischen, die pH-Änderung um den Äquivalenzpunkt herum fällt nicht so drastisch aus (Abb. 8/2). Es gibt einen Pufferbereich mit einem Wendepunkt bei einem pH-Wert, der dem pK_s-Wert der Essigsäure entspricht (4,8), dort liegt auch das pH-Optimum des Acetatpuffers. Der pH-Wert am Äquivalenzpunkt entspricht dem einer Natriumacetatlösung und liegt im Basischen.
17. Eine Aufgabe für Denksportler: Die HNO_3-Konzentration beträgt 0,023 mol/L.
Rechenweg: Die Überlegungen dazu beginnen bei der Reaktionsgleichung für die Neutralisation: $HNO_3 + KOH \longrightarrow K^{\oplus} + NO_3^{\ominus} + H_2O$
1 Mol HNO_3 wird also durch 1 Mol KOH neutralisiert. Wenn ich weiß, wie viel Mol KOH verbraucht wurden, entspricht diese Menge der vorgelegten Menge HNO_3. Es gilt: Konzentration mal Volumen = Stoffmenge ($c \cdot V = n$), 0,018 molar bedeutet c = 0,018 mol/L oder 0,018 mmol/mL.
Eingesetzt ergibt sich: n = 0,018 mmol/mL · 32 mL = 0,576 mmol KOH. Gemäß dem oben Gesagten, waren in den 25 mL der Salpetersäurelösung 0,576 mmol HNO_3 enthalten.

Um jetzt die Konzentration c der Salpetersäurelösung zu bestimmen, wird die Beziehung $c \cdot V = n$ umgeformt in $c = n/V$. Jetzt kann man die Werte einsetzen:

$$c = \frac{0{,}576}{25} = 0{,}023 \text{ mmol/mL} = 0{,}023 \text{ mol/L}.$$

18. Eine Aufgabe für Denksportler: a) 20 mL HCl (pH = 11,0), b) 50 mL HCl (pH = 9,2, es liegt ein äquimolarer Ammoniak-Puffer vor), c) 100 mL HCl (pH = 4,75, es liegen 200 mL einer 0,5 molaren Ammoniumchloridlösung vor).



$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4^{\oplus} + Cl^{\ominus} + H_2O$; $pK_s(NH_4^{\oplus}) = 9{,}2$.

Rechenweg:

a) Eine 0,1 M Ammoniaklösung hat pH = 11,1 (☞ Aufgabe 11c). In 100 mL dieser Lösung sind 0,01 mol (= 10 mmol) NH_3 enthalten. Nach Zugabe von 20 mL der 0,1 M HCl sind nur noch 80% des Ammoniaks in 120 mL Lösung enthalten.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{8 \text{ mmol}}{120 \text{ mL}} = 0{,}067 \text{ mmol/mL} = 0{,}067 \text{ mol/L}.$$

Für diese Lösung gilt: pOH = $^1/_2$ (4,8 – (lg 0,067)) = 3,0 und pH = 14 – pOH = 11,0.

b) Nach Zugabe von 50 mL der 0,1 M HCl sind in 150 mL Lösung äquimolare Mengen NH_3 und NH_4Cl enthalten. Der pH-Wert dieser Lösung entspricht dem pK_s-Wert von $NH_4^{\oplus}$ (pH = pK_s = 9,2).

c) Nach Zugabe von 100 mL liegen insgesamt 200 mL einer NH_4Cl-Lösung vor, NH_3 wurde vollständig neutralisiert. Die 200 mL Lösung enthalten 0,1 mol NH_4Cl.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0{,}1 \text{ mol}}{0{,}2 \text{ L}} = 0{,}5 \text{ mol/L}.$$ Jetzt lässt sich der pH-Wert berechnen:

pH = $^1/_2$ (pK_s – c(Säure)) = $^1/_2$ (9,2 – lg 0,5) = $^1/_2 \cdot$ 9,5 = 4,75.

Man sieht daraus, dass NH_4Cl eine schwache Säure ist.

19. Unverändert pH = 5,6.
Beim Verdünnen einer Pufferlösung bleibt der pH-Wert konstant, es ändert sich jedoch die Pufferkapazität, sie nimmt ab.

20. a) Der Acetatpuffer ist 0,6 molar.

b) Die Puffergleichung für den Acetatpuffer lautet:

$$pH = pK_s + \lg \frac{[Ac^{\ominus}]}{[HAc]}$$

Die verfügbaren Informationen werden eingesetzt:

$$pH = 4{,}8 + \lg \frac{0{,}1}{0{,}5} = 4{,}8 + \lg 0{,}2 = 4{,}10$$

c) 40 mL 0,1 M NaOH enthalten 0,004mol NaOH ($n = c \cdot V = 0{,}1 \cdot 0{,}04 = 0{,}004$ mol). Durch Zugabe von 40 mL 0,1 M NaOH werden 0,004 mol Essigsäure in Natriumacetat verwandelt, d. h., in der Pufferlösung sind weniger Essigsäure (0,5 mol – 0,004 mol) und mehr Acetat (0,1 mol + 0,004 mol) vorhanden. Die Werte werden in die Puffergleichung eingesetzt: $pH = 4{,}8 + \lg \frac{0{,}104}{0{,}496} = 4{,}8 + \lg 0{,}2096 = 4{,}12$

Die zugegebene Menge NaOH führt zu keiner merklichen Änderung des pH-Wertes, die Pufferlösung hat eine ausreichende Pufferkapazität.

21. Der pH-Wert des Ammoniak-Puffers beträgt pH = 8,2.
Die Puffergleichung für den Ammoniak-Puffer lautet:

$$pH = 9{,}2 + \lg \frac{[NH_3]}{[NH_4^{\oplus}]} = 9{,}2 + \lg \frac{1}{10} = 9{,}2 - 1 = 8{,}2$$

22. Man mischt äquimolare Mengen der Puffersubstanzen von z.B. 0,5 L einer 0,1 M Lösung von KH_2PO_4 und 0,5 L einer 0,1 M Lösung von K_2HPO_4. Es ergibt sich:
pH = pK_{s2} = 7,2.

23. Die wichtigsten Puffersysteme im Blut sind der Protein-Puffer, der Kohlensäure-Puffer und der Phosphat-Puffer. Folgender Blut-pH muss konstant gehalten werden: pH = 7,4 ± 0,3.

24. Geeignet sind NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 (pK_{s2} = 7,2), man muss die Puffersubstanzen ein wenig in ihrer Konzentration variieren, um pH = 6,9 zu erreichen.

Rechenweg:

$$pH = 7{,}2 + \lg \frac{[HPO_4^{2\ominus}]}{[H_2PO_4^{\ominus}]}$$

$6{,}9 = 7{,}2 + \lg x$; $\lg x = -0{,}3$; $x = 0{,}5$. $[HPO_4^{2\ominus}] : [H_2PO_4^{\ominus}] = 0{,}5 = 1 : 2$
Um einen pH = 6,9 zu erhalten, liegen die Puffersubstanzen im Verhältnis 1 : 2 vor.
Gefordert sind 0,2 mol an Puffersubstanzen im Verhältnis 1 : 2, d. h., drei Teile bilden 0,2 mol, ein Teil entspricht dann 0,067 mol. 0,2 M Puffer erfordern 0,067 mol Na_2HPO_4 (M_m = 142 g/mol) und 0,133 mol NaH_2PO_4 (M_m = 120 g/mol).
Wie kann man die Molangaben in Gramm umrechnen?
Es gilt $m = n \cdot M_m$.

$m = 0{,}067 \cdot 142 = 9{,}514$ g Na_2HPO_4.

$m = 0{,}133 \cdot 120 = 15{,}96$ g NaH_2PO_4.

Da nur 100 ml Pufferlösung gebraucht werden, sind 0,951 g Na_2HPO_4 und 1,596 g NaH_2PO_4 einzuwiegen.

25. Der Kohlensäure-Puffer ist ein offenes Puffersystem, d. h., der Puffer kann über die Gasphase reguliert werden (Abgabe von CO_2 in der Atemluft). Die Regulation erfolgt rasch.
26. Salzsäure (HCl) ist für den niedrigen pH-Wert des Magensaftes verantwortlich.
27. Der Säure-Base-Haushalt wird über Lunge, Niere und Leber reguliert.
28. Die Übersäuerung ist Ursache für viele Fehlfunktionen des Körpers, z. B. im Verdauungsbereich. Aber auch eine erhöhte Infektanfälligkeit und Gelenkbeschwerden lassen sich darauf zurückführen.
29. Richtig: 29.1, 29.4, 29.6, 29.7, 29.10; falsch: 29.2, 29.3, 29.5, 29.8, 29.9, 29.11, 29.12.

Kapitel 9

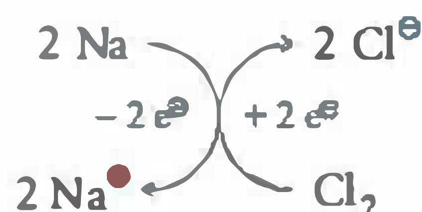
1. 
Reaktionsgleichung: $Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$

Teilreaktion Oxidation: $Fe \longrightarrow Fe^{2\oplus} + 2\,e^{\ominus}$

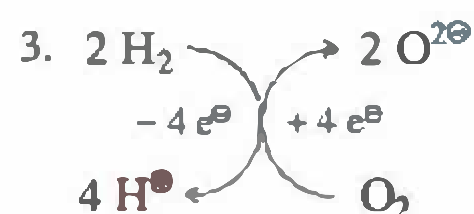
Teilreaktion Reduktion: $2\,H^{\oplus} + 2\,e^{\ominus} \longrightarrow H_2\uparrow$
Eisen (Fe) ist das Reduktionsmittel, es wird oxidiert.
Protonen ($H^{\oplus}$) sind das Oxidationsmittel, sie werden reduziert.
2. 
Reaktionsgleichung: $2\,Na + Cl_2 \longrightarrow 2\,NaCl$

Teilreaktion Oxidation: $Na \longrightarrow Na^{\oplus} + e^{\ominus} | \cdot 2$

Teilreaktion Reduktion: $Cl_2 + 2\,e^{\ominus} \longrightarrow 2\,Cl^{\ominus}$
Der Elektronenfluss vom Metall Natrium zum Nichtmetall Chlor wird durch die biochemische Schreibweise verdeutlicht:



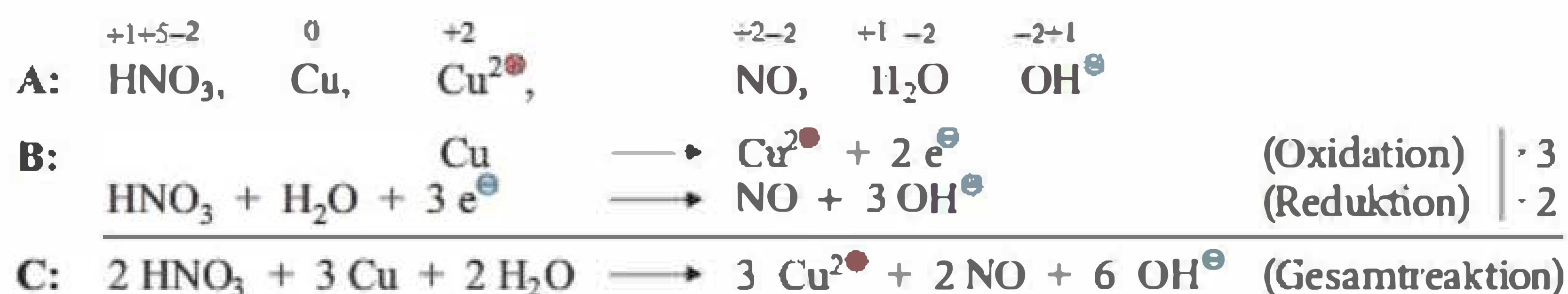
Die beteiligen Redoxpaare sind $Na^{\oplus}$/Na und Cl_2/2 $Cl^{\ominus}$, wobei die oxidierte Form jeweils zuerst und die reduzierte Form als zweites genannt werden.

3. 


Teilreaktion Oxidation: $2\,H_2 \longrightarrow 4\,H^{\oplus} + 4\,e^{\ominus}$

Teilreaktion Reduktion: $O_2 + 4\,e^{\ominus} \longrightarrow 2\,O^{2\ominus}$
Wasserstoff ist das Reduktionsmittel, Sauerstoff das Oxidationsmittel.
4. 
$H_2 \rightleftharpoons 2\,H^{\oplus} + 2\,e^{\ominus}$.
Je nach Reaktionspartner (☞ Aufgaben 1 und 3) ist Wasserstoff das Reduktionsmittel (Aufg. 3) oder Protonen ($H^{\oplus}$) sind das Oxidationsmittel (Aufg. 1).
5. 
$\overset{+1}{Cl}O^{\ominus}$, $\overset{+7}{Cl}O_4^{\ominus}$
Die Oxidationsstufe für Sauerstoff in den Ionen ist –2.

6. Man beginnt damit, die beteiligten Reaktionspartner mit ihren Formeln und Oxidationsstufen aufzuschreiben (A). Dann überprüft man, welcher der Redoxpartner oxidiert bzw. reduziert wird, erkennbar an Zunahme bzw. Abnahme der Oxidationsstufe. Auch ist zu überlegen, wo überschüssiges H und O aus der Salpetersäure bleiben (B). Zur Gesamtreaktion kommt man, indem man darauf achtet, dass die Zahl der abgegebenen Elektronen gleich der Zahl der aufgenommenen ist. Dazu müssen die richtigen Faktoren gefunden werden und die Bilanz aller Atome muss ausgeglichen sein (C).



A: $\overset{+1+5-2}{HNO_3}$, $\overset{0}{Cu}$, $\overset{+2}{Cu^{2+}}$, $\overset{+2-2}{NO}$, $\overset{+1\ -2}{H_2O}$ $\overset{-2+1}{OH^-}$

B: $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$ (Oxidation) | · 3

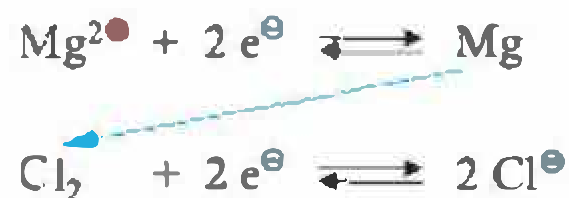
$HNO_3 + H_2O + 3\,e^- \longrightarrow NO + 3\,OH^-$ (Reduktion) | · 2

C: $2\,HNO_3 + 3\,Cu + 2\,H_2O \longrightarrow 3\,Cu^{2+} + 2\,NO + 6\,OH^-$ (Gesamtreaktion)

7. Ein Elektronenfluss in einem äußeren Draht kann nur stattfinden, wenn gleichzeitig zwischen den Lösungen der Halbzellen Ionen wandern, dies ist durch eine semipermeable Membran oder über eine Salzbrücke (= Salzschlüssel) möglich. Eine Potenzialdifferenz (außen) ist nur messbar, wenn in der Lösung Ionenwanderung zwischen den Halbzellen möglich ist.
8. $\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$
   Mit dieser Beziehung ist es möglich, aus der Differenz der Redoxpotenziale die Gibbs-Energie einer Redoxreaktion zu berechnen.
   Für Denksportler: Wie kann man eine Potenzialdifferenz (Einheit: Volt) in eine Energie (Einheit: J/mol) umrechnen?
   Dazu muss man die in obiger Gleichung verwendeten Einheiten und ihre Beziehungen untereinander kennen. Am Ende müssen auf beiden Seiten der Gleichung dieselben Einheiten stehen (J/mol), sonst stimmt was nicht. Hier sind die notwendigen Angaben: ΔG in Joule (J) pro mol, F = 96485 Coulomb (C) pro mol, ΔE in Volt (V), 1 C = 1 Ampere (A) mal Sekunde (s), 1 Joule (J) = 1 Watt (W) mal Sekunde (s), 1 Volt (V) = 1 $W \cdot A^{-1}$.
   Nun versuchen Sie Ihr Glück und verwenden Sie aus Übersichtsgründen nur die Abkürzungen der Einheiten.
9. Man misst das Potenzial einer Cu^{2+}/Cu-Halbzelle unter Standardbedingungen gegen die Normalwasserstoffelektrode. Das Vorzeichen ergibt sich aus der Richtung, in welcher die Elektronen fließen: zur Wasserstoffelektrode hin (negativ) oder von ihr weg (positiv). Die Elektronen fließen in unserer Versuchsanordnung von der Normalwasserstoffelektrode weg, gemessen werden 0,35 Volt.
   Halbzelle $2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$ $E^0 = 0{,}00$ V;
   
   Halbzelle $Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu$ $E^0 = +0{,}35$ V.
   
10. Metalle werden aufgrund ihrer Normalpotenziale (E^0 in Volt) als unedel (z.B. Zn), halbedel (z.B. Cu) oder edel (z.B. Ag) bezeichnet. Unedle Metalle haben ein eher negatives Normalpotenzial (z.B. Zink) und reagieren mit Säuren unter Wasserstoffentwicklung, edle ein stark positives (z.B. Gold) und sind gegenüber Säuren weitgehend stabil.
11. Im Mund bilden sich Lokalelemente aus, zwischen denen kleine Ströme fließen, die gesundheitliche Schäden verursachen können. Durch Säuren im Speichel in Verbindung mit anwesendem Sauerstoff werden die unedleren Metalle, die auch in Edelmetall-Legierungen enthalten sind, in Spuren gelöst, so dass sich verschiedene Redoxsysteme gegenüberstehen. Gold selber (Au^{3+}/Au, $E_0 = +1{,}41$ V) löst sich nicht unter physiologischen Bedingungen. Beim Quecksilber (Hg^{2+}/Hg, $E_0 = +0{,}86$ V) kann man das nicht ausschließen.
12. Dazu wendet man die „Bergab-Regel" an (☞ Kap. 9.5), denn Elektronen fließen freiwillig nur von der reduzierten Form des Teilsystems mit negativerem Potenzial zur oxidierten Form des Teilsystems mit positiverem Potenzial.
    a) Es findet keine Reaktion statt.
       Erklärung: Entnehmen Sie die Normalpotenziale der beteiligten Redoxpaare Tab. 9/1: Cu^{2+}/Cu (+0,35 V), Mg^{2+}/Mg (−2,40 V). Nach der „Bergab-Regel" kann Magnesium (Mg) Elektronen an Cu^{2+} abgeben, aber Kupfer (Cu) nicht an Mg^{2+}.

b) Es findet keine Reaktion statt.
Die Normalpotenziale entnehmen Sie Tab. 9/1 und sehen dann analog der Erklärung zu Aufgabe 13 a), dass Fe^{3+} spontan keine Elektronen an Zn^{2+} abgibt.

c) Ja, Magnesium „verbrennt" mit Chlor zu Magnesiumchlorid.
Reaktionsgleichung: $Mg + Cl_2 \longrightarrow MgCl_2$;
Normalpotenziale: Mg^{2+}/Mg (–2,40 V), $Cl_2/2\,Cl^-$ (+1,36 V).
Nach der „Bergab-Regel" können Elektronen freiwillig vom Magnesium zum Chlor fließen.



13. a) Natrium reagiert mit Wasser zu Natronlauge und Wasserstoff:
Reaktionsgleichung: $2\,Na + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + H_2\uparrow$.
Wasser setzt Protonen frei. Diese nehmen Elektronen auf, die metallisches Natrium abgibt. Die Reaktion verläuft sehr heftig.

b) Eisen reagiert mit Kupfer(II)-sulfat.
Reaktionsgleichung: $Fe + CuSO_4 \longrightarrow Cu + FeSO_4$.
Aufgrund der Normalpotenziale der Redoxsysteme ergibt sich, dass Eisen Elektronen spontan an Cu^{2+} abgibt. Es entstehen Fe^{2+}-Ionen und Kupfer.

c) Silber und Iod reagieren nicht miteinander.
Schreiben Sie sich die Redoxpaare wie bei den vorangegangenen Aufgaben auf (z. B. Aufgabe 13 c), dann sehen Sie, dass es „bergauf" und nicht „bergab" geht.

14. Ja. Durch den Konzentrationsunterschied zwischen zwei gleichartigen Halbzellen entsteht eine Potenzialdifferenz, man hat es mit einer Konzentrationskette zu tun. In der Regel bildet die Halbzelle mit der höheren Metallionen-Konzentration die Kathode (Gleichung ☞ Kap. 9.10, dort Beispiel 2).

15. $E_{Ag^+/Ag} = +0{,}81 + 0{,}06 \lg 10^{-2} = +0{,}81 - 0{,}12 = +0{,}69$ Volt.
Das Potenzial der Silberhalbzelle ist gegenüber dem Normalpotenzial einer Silberhalbzelle kleiner (negativer) geworden, die Oxidationskraft nimmt dadurch ab.

16. Wenn die Potenzialdifferenz zwischen den Halbzellen zu Null wird ($\Delta E = 0$).
Beim Daniell-Element z.B. sinkt bei der Entladung die Cu^{2+}-Konzentration und es steigt die Zn^{2+}-Konzentration. In der Cu^{2+}/Cu-Halbzelle wird das Potenzial negativer und in der Zn^{2+}/Zn-Halbzelle positiver. Die Potenzialdifferenz wird ständig kleiner und geht am Ende gegen 0. Eine Batterie ist in der Regel vorher verbraucht, weil mit fallender Potenzialdifferenz (Spannung) schon viel früher die Leistung nicht mehr ausreicht, um ein Gerät zu betreiben.

17. $E = -0{,}06 \cdot 4 = -0{,}24$ Volt.

18. Die $E^{0'}$-Werte (E^0 bei pH = 7) unterscheiden sich von den E^0-Werten, wenn das Potenzial eines Redoxpaares pH-abhängig ist. Beispiele sind die Wasserstoffelektrode (E_{2H^+/H_2}) und die Sauerstoff-Halbzele ($E_{O_2/O^{2-}}$), wie in Kap. 9.12 dargestellt.
Aber auch alle Redoxsysteme der Biochemie, an denen Protonen und/oder Hydridionen beteiligt sind. Zum Beispiel sind NAD^+/NADH + H^+ oder Chinon/Hydrochinon pH-abhängig. In der Regel sind die $E^{0'}$-Werte um 0,42 V negativer als die Normalpotenziale.

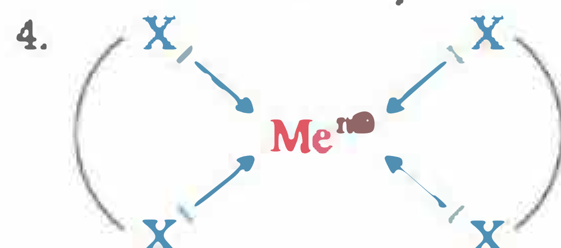
19. Im einfachsten Fall nimmt man Indikatorpapier (☞ Kap. 8.6). Will man den pH-Wert sehr genau bestimmen, dann verwendet man elektrochemische Methoden, d. h., man baut sich eine Zelle auf, bei der das Potenzial E_1 der einen Halbzelle pH-abhängig ist, während das Potenzial E_2 der anderen konstant ist; Letztere dient als sog. Referenzelektrode. Die Potenzialdifferenz hängt dann nur vom pH-Wert der ersten Halbzelle ab.

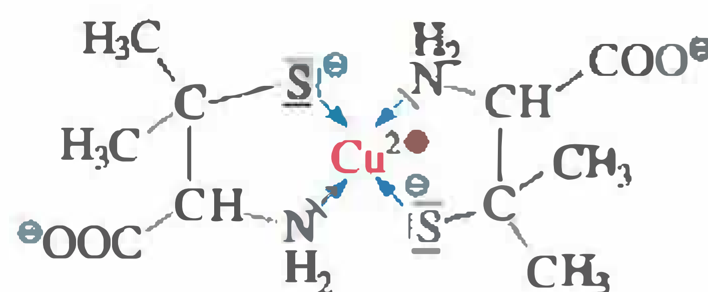
20. $\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E = -1 \cdot 96{,}5 \cdot 1 = -96{,}5$ kJ/mol.

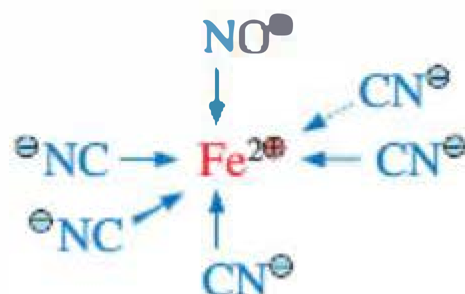
21. Das Membranpotenzial an der inneren Mitochondrienmembran. Der Protonengradient entsteht, wenn in der Atmungskette Elektronen vom NADH zum Sauerstoff fließen (☞ Kap. 9.13).

22. **Richtig:** 22.1, 22.4, 22.5, 22.6, 22.8, 22.10; **falsch:** 22.2, 22.3, 22.7, 22.9, 22.11, 22.12.

Kapitel 10

1. Anionen: Halogenid-Ionen ($C^{\ominus}$, $I^{\ominus}$), Cyanid ($CN^{\ominus}$), Thiolat ($RS^{\ominus}$).
   Moleküle: Ammoniak, Kohlenmonoxid, Wasser.
2. Eisenkomplex: Das Zentralion hat die Koordinationszahl 6 und die Ladung +3, der Name des Kations lautet *Tetraaquadithiocyanatoeisen(III)*.
   Goldkomplex: Das Zentralion hat die Koordinationszahl 4 und die Ladung +3, der Name des Anions lautet *Tetracyanidoaurat(III)*.
3. $EDTA^{4\ominus}$ oder Glycinat.
4. 

5. $Cu^{2\oplus}$ und $Zn^{2\oplus}$: 4; $Fe^{2\oplus}$ und $Co^{3\oplus}$: 6.
6. EDTA liegt bei pH 7 als Dianion ($EDTA^{2\ominus}$) vor und setzt bei sechsfacher Koordinierung mit $Ca^{2\oplus}$ zunächst zwei Protonen frei zum $EDTA^{4\ominus}$, bevor der 1:1-Chelatkomplex $[Ca(EDTA)]^{2\ominus}$ entstehen kann. Durch die freigesetzten Protonen wird die Lösung sauer, was zum partiellen Zerfall des Chelatkomplexes führt. Um eine vollständige Komplexierung zu erreichen, arbeitet man in einer schwach alkalischen Pufferlösung, z.B. mit dem Ammoniakpuffer $NH_4^{\oplus}/NH_3$ bei pH = 9,2.
7. $AgCl + 2\,NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^{\oplus} + Cl^{\ominus}$
8. Es entsteht durch Ligandenaustausch bevorzugt der Tetracyanidozink(II)-Komplex.
   $[Zn(NH_3)_4]^{2\oplus} + 4\,CN^{\ominus} \longrightarrow [Zn(CN)_4]^{2\ominus} + 4\,NH_3$
9. Weil der Ligandenaustausch bei einigen Komplexen nur sehr langsam erfolgt. Solche Komplexe sind kinetisch stabil (inert).
10. Es bildet sich ein 1:2-Komplex.


11. Farbe ($Cu^{2\oplus}$: farblos, $Cu^{2\oplus}$-Komplexe: blau). Löslichkeit (Komplexierung von $Cu^{2\oplus}$ mit Glycin), Redoxpotenzial ($Co^{2\oplus}$ hat im Hexaaquakomplex ein positiveres Normalpotenzial als im Hexamminkomplex).
12. 0,347%.
    Rechenweg: Hämoglobin hat eine Molmasse von M_m = 64 500 g/mol. Es enthält pro Häm-Baustein ein $Fe^{2\oplus}$, insgesamt also 4 $Fe^{2\oplus}$, was $4 \cdot 56 = 224$ g/mol Eisen entspricht. Jetzt folgt ein Dreisatz: 64 500 = 100%; $224 = \frac{100 \cdot 224}{64\,500} = 0{,}347\%$.
13. Kohlenmonoxid konkurriert mit dem Sauerstoff der Luft um die Bindung am $Fe^{2\oplus}$ des Hämoglobins. Es wird ca. 300-fach fester gebunden als Sauerstoff.
14. $Na_2[Fe(CN)_5NO]$.


    Beachten Sie, dass die alte Bezeichnung „Nitro" im Trivialnamen dieser Verbindung nichts mit der Nitrogruppe (NO_2) organischer Verbindungen zu tun hat.
15. Wenn mindestens ein ungepaartes Elektron vorliegt. Beispiel: Hämoglobin-Sauerstoff-Komplex.
16. Richtig: 16.1, 16.2, 16.6, 16.7, 16.8, 16.11, 16.12, 16.13; falsch: 16.3, 16.4, 16.5, 16.9, 16.10, 16.14.

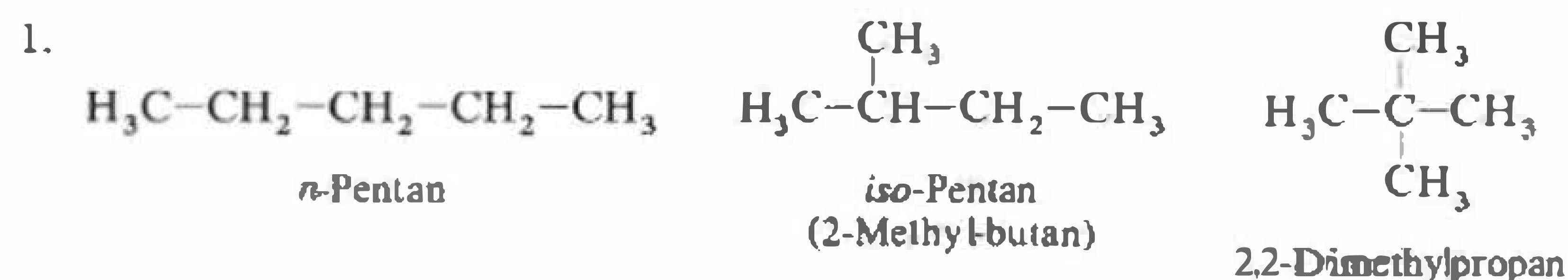
Organische Chemie

Kapitel 11.1

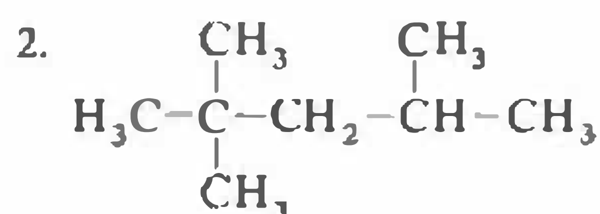
1. Die vier Grundelemente biochemischer Verbindungen sind Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O) und Stickstoff (N). In weitaus geringerem Maße sind auch Phosphor, Schwefel und verschiedene Spurenelemente beteiligt.
2. 1828 wies Friedrich Wöhler nach, dass durch Erhitzen von Ammoniumcyanat, einer anorganischen Verbindung, Harnstoff entsteht, der mit Harnstoff aus Lebewesen identisch ist. Diese Entdeckung gilt als die Geburtsstunde der synthetischen Organischen Chemie.
3. Silicium (Si) besitzt wie Kohlenstoff vier Valenzelektronen und kommt sehr viel häufiger in der Erdrinde vor als dieser, ist aber bei höheren Lebewesen nur Spurenelement. Siliciumatome sind größer als Kohlenstoffatome, wodurch die Si–Si-Bindung wesentlich schwächer ist als die C–C-Bindung. Außerdem sind die Bindungsenergien von Silicium mit anderen Elementen (H, O, N) so unterschiedlich, dass nur die Si–O-Bindungen stabil sind.
4. Der vierbindige Kohlenstoff im Methan (CH_4) ist sp^3-hybridisiert: Die vier von ihm ausgehenden Atombindungen weisen in die Ecken eines Tetraeders, die Bindungswinkel betragen 109,5° (Abb. 3/8).
5. Die zwei sp^2-hybridisierten C-Atome verfügen neben den drei einfach besetzten sp^2-Hybridorbitalen (die σ-Bindungen bilden) außerdem noch über jeweils ein einfach besetztes *p*-Orbital (Abb. 3/10).
   Die sp^2-Hybridorbitale ordnen sich trigonal an, d. h., dass die Achsen in einer Ebene liegen und zueinander einen Winkel von 120° bilden. Die *p*-Orbitale stehen senkrecht zu dieser Ebene und sind je einfach besetzt. Sie überlappen miteinander und bilden ein doppelt besetztes, bindendes π-Molekülorbital mit größter Elektronendichte ober- und unterhalb der Ebene der σ-Bindungen. Die C–C-Doppelbindung besteht aus einer σ- und einer π-Bindung.
6. $\overset{\delta^+}{C}–\overset{\delta^-}{O}$, $\overset{\delta^+}{C}–\overset{\delta^-}{N}$
   Sauerstoff und Stickstoff sind elektronegativer als Kohlenstoff, wodurch die Bindungselektronen in einer C–O- bzw. C–N-Bindung nicht mehr symmetrisch zwischen den Atomen verteilt sind, sondern stärker zum Heteroatom hingezogen werden. Die Polarisierung der Atombindung wird durch die Zeichen δ^+ und δ^- an den entsprechenden Atomen markiert.
7. Ein Radikal ist ein Atom, Molekül oder Ion mit einem ungepaarten Elektron. Es gibt auch Diradikale mit zwei ungepaarten Elektronen (z. B. Sauerstoff).
8. Schauen Sie in Tabelle 11/1 nach, ob Sie es richtig gemacht haben.
9. Substitution, Addition, Eliminierung und Umlagerung (Tab. 11/2).
10. Ein Nucleophil (Kern-liebendes Teilchen) ist ein Elektronenpaar-Donator, also eine Lewis-Base. Es handelt sich hierbei meist um ein Anion, eine Gruppe mit freiem Elektronenpaar oder eine elektronenreiche π-Bindung. (Beispiele: Tab. 11/3).
    Ein Elektrophil (Elektronen-liebendes Teilchen) ist eine Elektronenpaar-Akzeptor, also eine Lewis-Säure. Meist ist dies ein Kation mit einer Elektronenlücke oder eine Gruppe mit positiver Polarisierung. (Beispiele: Tab. 11/3).
    Ein Nucleophil greift mit seinem freien Elektronenpaar ein Elektrophil an, zwischen den Partnern bildet sich eine kovalente Bindung aus.

Kapitel 11.2

1.

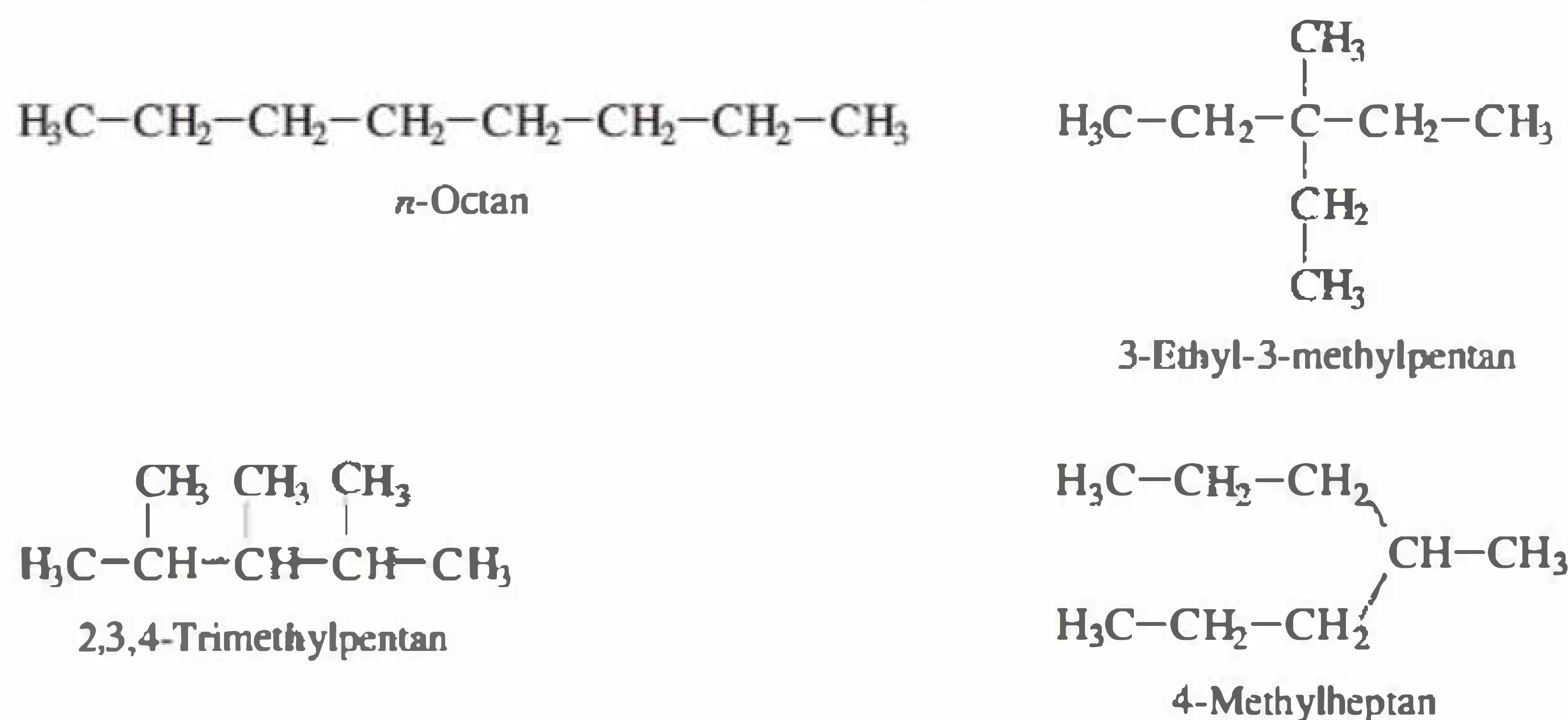


Konstitutionsisomere liegen vor, wenn Verbindungen die gleiche Summenformel, aber unterschiedliche Strukturformeln aufweisen.

2. 

primär: alle CH_3-Gruppen
sekundär: CH_2-Gruppe
tertiär: CH-Gruppe
quartär: C-Atom, von dem vier C–C-Bindungen ausgehen.
Zur Bedeutung der Oktanzahl ☞ Kap. 11.4, Aufgabe 10.

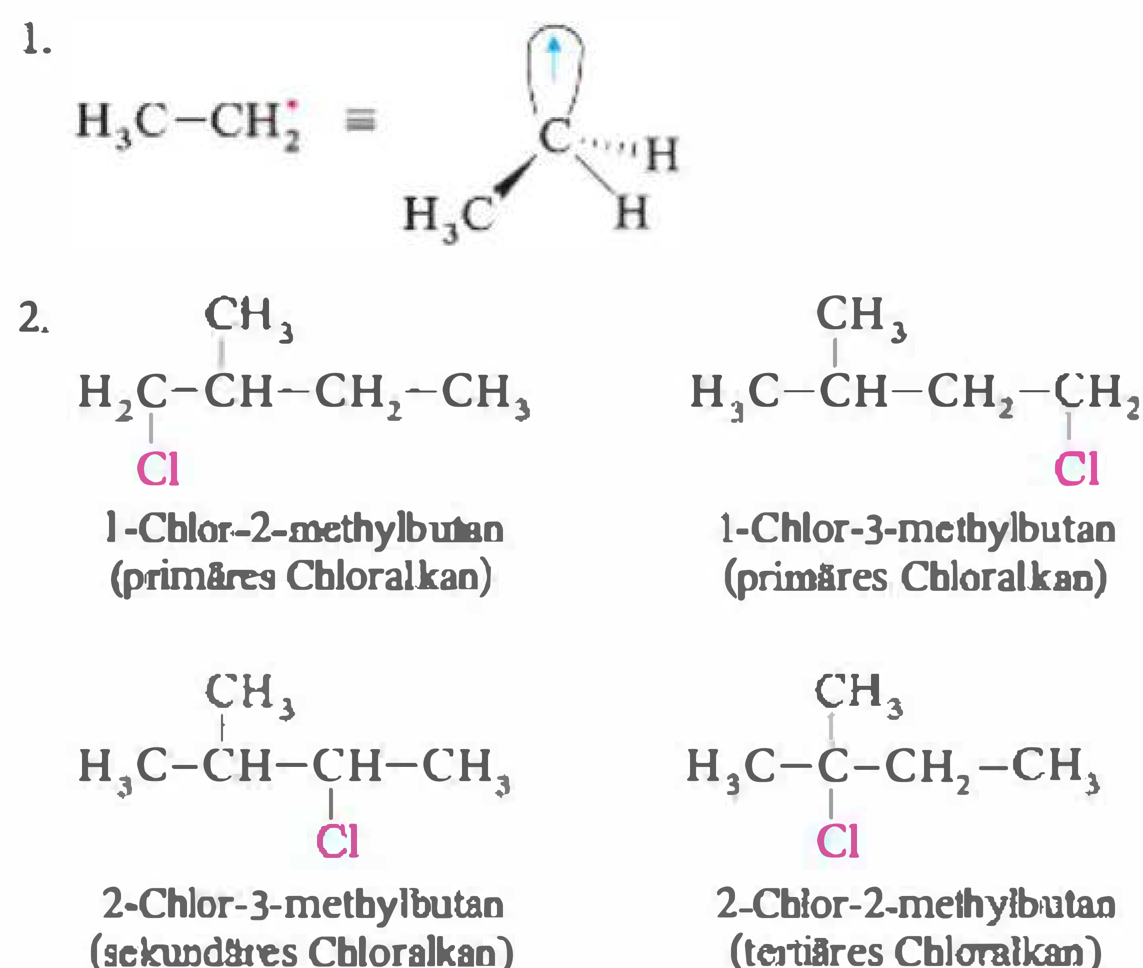
3. Insgesamt gibt es 18 Konstitutionsisomere des Octans, darunter z.B.



4. Isooctan siedet tiefer als *n*-Octan (99,3 °C bzw. 126 °C bei Normaldruck), weil das Molekül mehr kugelförmig gebaut ist und damit die van-der-Waals-Kräfte schwächer sind als beim *n*-Octan, das in einer Zickzack-Konformation vorliegt.
5. 366319 Konstitutionsisomere.
6. Die bevorzugte (= energieärmste) Konformation der *n*-Alkane ist die gestaffelte *anti*-Konformation, so dass die H-Atome möglichst großen Abstand voneinander haben. Bildet sich diese Konformation in längeren Kohlenwasserstoffen an jeder C–C-Bindung aus, resultiert eine gestreckte räumliche Anordnung des Moleküls, die wie eine Zickzack-Kette aussieht.
7. Je niedriger der äußere Luftdruck ist, desto niedriger ist der Siedepunkt einer Flüssigkeit. Der äußere Luftdruck lastet auf der Flüssigkeit. Er muss von jedem Molekül, das die Flüssigkeit verlässt (= verdampft), überwunden werden. Dazu müssen die Moleküle eine ausreichende kinetische Energie besitzen. Die kinetische Energie der Flüssigkeitsmoleküle hängt von der Temperatur ab (☞ Kap. 4.5).
8. Nicht alle Flüssigkeiten sind in jedem Verhältnis miteinander mischbar. Bezogen auf die Polarität gilt die Faustregel: Gleiches löst sich in Gleichem. Das unpolare *n*-Hexan hat als Kohlenwasserstoff lipophile (= hydrophobe) Eigenschaften, während das polare Wasser hydrophil ist. Beide Flüssigkeiten lösen sich nicht ineinander, sie stoßen sich vielmehr gegenseitig ab, bilden also zwei getrennte Phasen. Dabei schwimmt *n*-Hexan auf dem Wasser, weil es die geringere Dichte hat.
9. Sowohl Benzin als auch Diesel sind bei Raumtemperatur flüssige Kraftstoffe, deren chemisch gebundene Energie durch Verbrennung mit Sauerstoff in einem Verbrennungsmotor in mechanische Energie umgewandelt wird. Beides sind Gemische verschiedener Kohlenwasserstoffe, sie unterscheiden sich jedoch in der Dichte und vor allem im Siedepunkt. Benzin siedet zwischen 100 und 200 °C; die Bestandteile des Dieselöls haben eine höhere Dichte und sieden oberhalb 250 °C.
10. Methanhydrat ist ein farbloser Festkörper, der unter hohem Druck und bei tiefen Temperaturen (< 5 °C) durch die Einlagerung von Methan in ein Gitter von Wassermolekülen entsteht. Unter Normalbedingungen zerfällt Methanhydrat in Methan und Wasser.

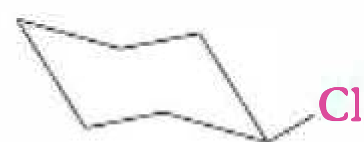
Kapitel 11.4

1. and 2.

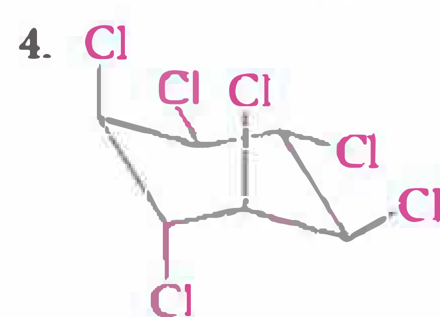


Das tertiäre Chloralkan (2-Chlor-2-methylbutan) entsteht bei 25 °C bevorzugt. Erklärung: Bei der Chlorierung wird durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms intermediär ein Kohlenwasserstoffradikal gebildet. Da das tertiäre Radikal im Vergleich zum sekundären oder den primären energieärmer und damit stabiler ist, entsteht es bevorzugt und aus ihm im nächsten Schritt das tertiäre Chloralkan.

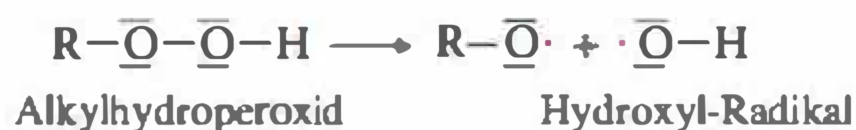
3. Es gibt nur ein Konstitutionsisomer des Chlorcyclohexans. Es überwiegt das Konformer mit äquatorial stehendem Cl-Substituenten.



4.



5. C–F (489), C–H (413), C–C (369), C–Cl (327), C–Br (272), C–I (214).
6. Kohlenstoff- und Sauerstoffradikale sind sehr reaktiv, sie können in unkontrollierter Weise z.B. mit der Erbsubstanz DNA reagieren und durch Strangbrüche oder sonstige Veränderungen Mutationen auslösen, die in der Folge zu einer Krebserkrankung führen können. Vor einer unerwünschten Radikalbildung schützen den Körper Radikalfänger wie z.B. die Antioxidantien Vitamin C oder Vitamin E.
7. Iodatome sind vergleichsweise energiearm und können z.B. Kohlenwasserstoffe nicht radikalisch angreifen. Sie können aber leicht mit anderen Radikalen rekombinieren und diese so abfangen, also als Radikalfänger wirken.
8. $C_6H_{12} + 9\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O$
   Die Verbrennungswärme von *n*-Hexan (C_6H_{14}, $\Delta H^0 = -4166$ kJ/mol) ist größer als die von Cyclohexan ($\Delta H^0 = -3948$ kJ/mol), weil es bei gleicher Anzahl C-Atome mehr H-Atome enthält. Zwei C–H-Bindungen mehr im *n*-Hexan setzen bei der Verbrennung mehr Wärme frei als die zusätzliche C–C-Bindung im Cyclohexan.
9. Sauerstoff reagiert mit vielen Elementen zu den Oxiden und mit organischen Verbindungen unter Verbrennung zu CO_2 und Wasser. Das positive Redoxpotenzial ($E^0 = +1{,}23$ V) einerseits und die Diradikalstruktur andererseits können als Erklärung dienen. Zum „Zünden" benötigt der Sauerstoff häufig höhere Temperaturen oder einen Katalysator.

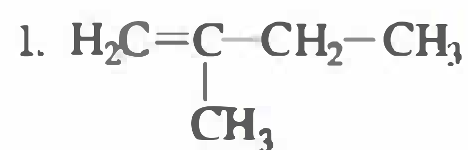
10. 

R–O̅–O̅–H ⟶ R–O̅· + ·O̅–H

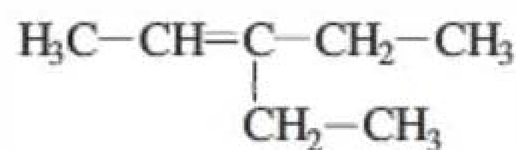
Alkylhydroperoxid Hydroxyl-Radikal

(Tab. 11/5).

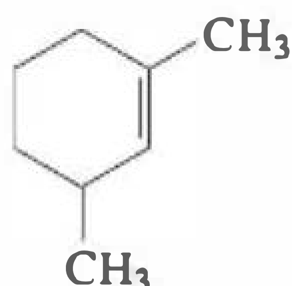
Kapitel 11.5

1. 

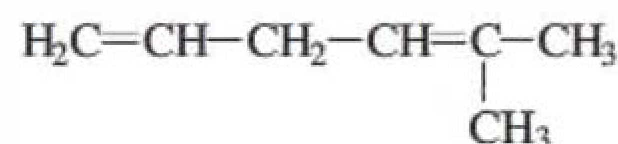
2-Methyl-1-buten



3-Ethyl-2-penten



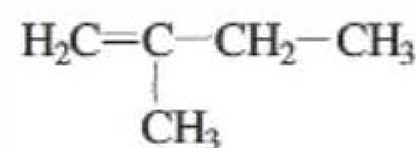
1,3-Dimethylcyclohexen



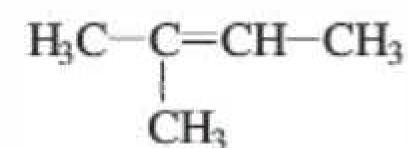
5-Methyl-1,4-hexadien

2. 

1-Penten



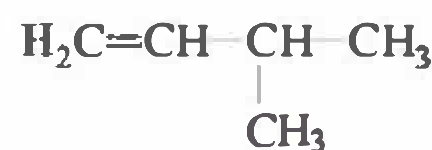
2-Methyl-1-buten



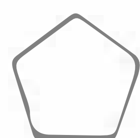
2-Methyl-2-buten



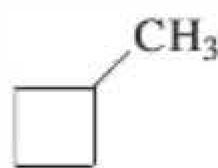
2-Penten



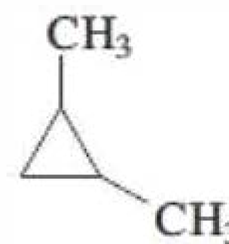
3-Methyl-1-buten



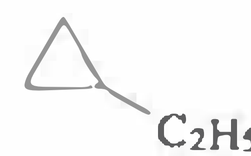
Cyclopentan



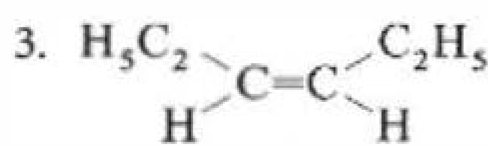
Methylcyclobutan



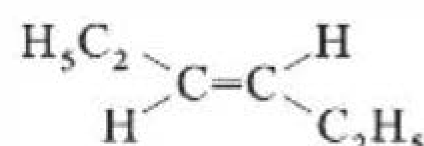
1,3-Dimethylcyclopropan



Ethylcyclopropan

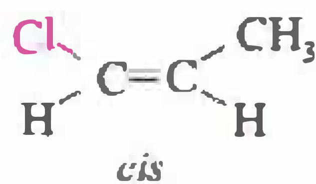
3. 

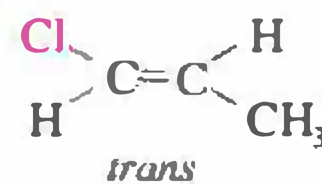
cis



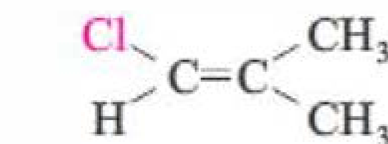
trans

4. Nur vom 1-Chlorpropen.



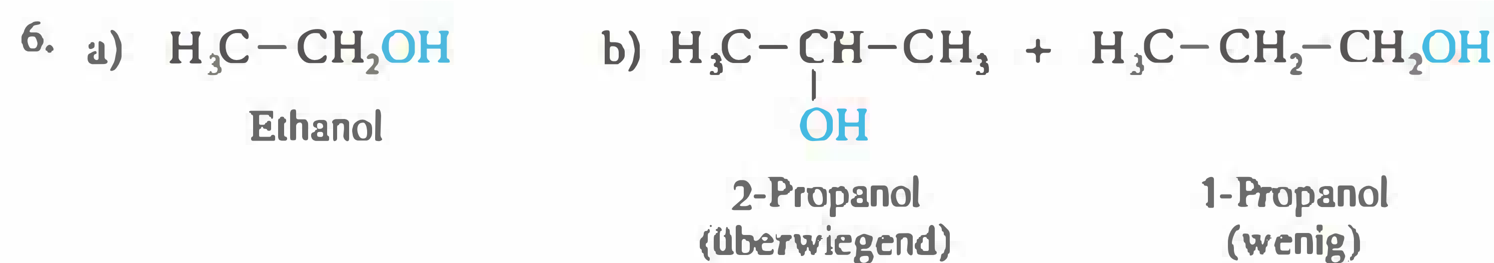


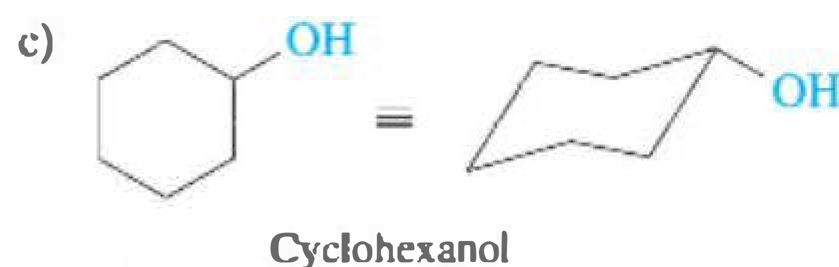
1-Chlorpropen



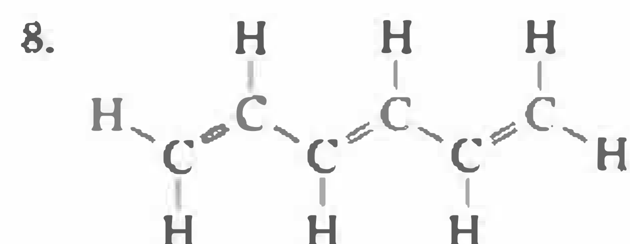
1-Chlor-2-methylpropen

5. Konformationsisomere des n-Butans sind nicht trennbar, da sie sich bei Raumtemperatur durch Drehung um die C–C-Bindungen rasch ineinander umwandeln.
Eine Rotation um die C=C-Doppelbindung im 2-Buten findet bei Raumtemperatur nicht statt, dazu müsste zusätzliche Energie aufgewandt werden. Die *cis/trans*-Isomere des 2-Butens lassen sich daher einzeln isolieren.

6. 

c) 

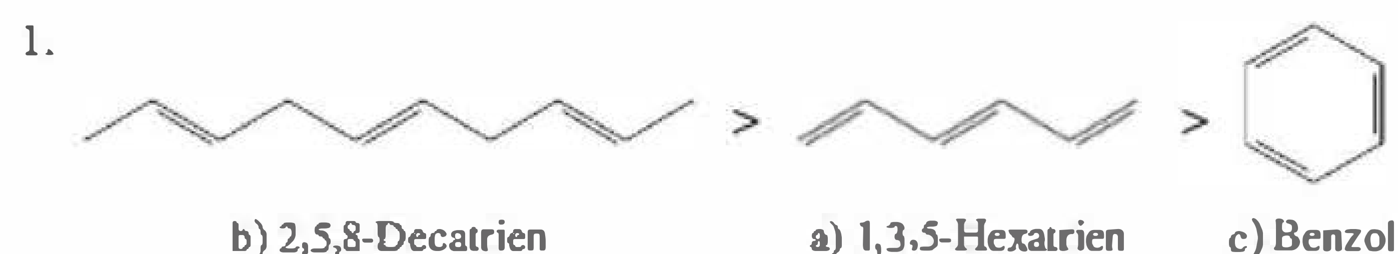
Cyclohexanol

7. Cyclohexan.
8. 

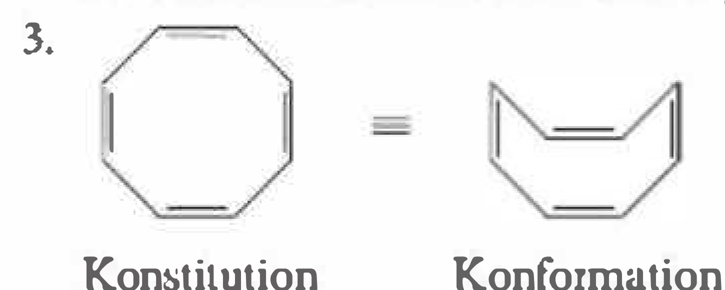
Die Doppelbindungen sind konjugiert, d.h., Einfach- und Doppelbindungen wechseln im Molekül einander ab. Übrigens: Die cyclische Variante des Moleküls, das 1,3,5-Cyclohexatrien, heißt Benzol (= Benzen).
9. Die Hydrierwärme ist die bei der Addition von H_2 an C=C-Doppelbindungen frei werdende Reaktionsenthalpie ΔH.
10. Squalen hat die Summenformel $C_{30}H_{50}$ und ist aus sechs Isopren-Einheiten aufgebaut (Triterpen). Es besteht aus zwei gleichen Bausteinen (C_{15}, Sesquiterpen), die jeweils drei Isopren-Einheiten in 1,4-Verknüpfung enthalten. In der Mitte (roter Pfeil) hat bei der Verbindung der beiden Bausteine eine 4,4-Verknüpfung stattgefunden.



Kapitel 11.7

1. 

b) 2,5,8-Decatrien a) 1,3,5-Hexatrien c) Benzol

Der Energieinhalt der Verbindungen nimmt in folgender Reihe ab: b) > a) > c). Es gibt bei b) keine Absenkung der Energie durch Konjugation bzw. Mesomerie. Durch Mesomerie von sechs π-Elektronen im Ring sind Aromaten wie c) energieärmer als ein offenkettiges Trien wie a).
2. Die Verbrennungswärme von Hexatrien ist größer, da der Energieinhalt des Benzols durch die Mesomerie im Sechsring stark abgesenkt ist.
3. 

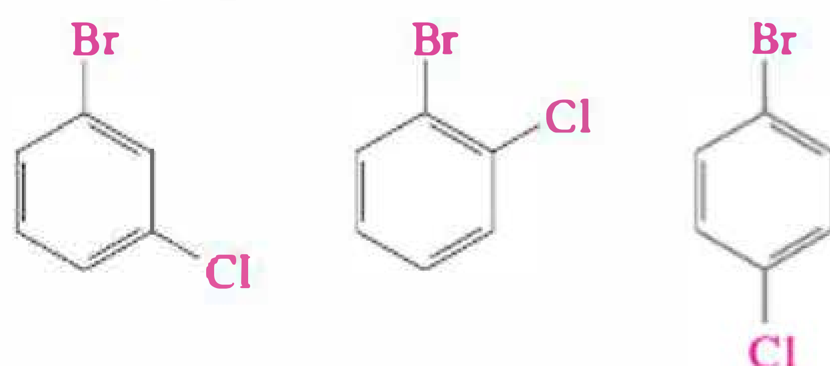
Konstitution Konformation

Cyclooctatetraen ist trotz der vier cis-ständigen, konjugierten C=C-Doppelbindungen keine aromatische Verbindung. Es verfügt über acht π-Elektronen, d.h. die Hückel-Regel ist nicht erfüllt. Cyclooctatetraen ist nicht planar gebaut, was bei einem Bindungswinkel von 120° an den C=C-Doppelbindungen zu erheblichen Spannungen führen würde. Die C-Atome weichen dieser Spannung aus und ordnen sich bevorzugt zu einer Wannenkonformation, die bezüglich der Bindungswinkel spannungsfrei ist. Die Bindungslängen von Einfach- und Doppelbindungen sind damit deutlich unter-

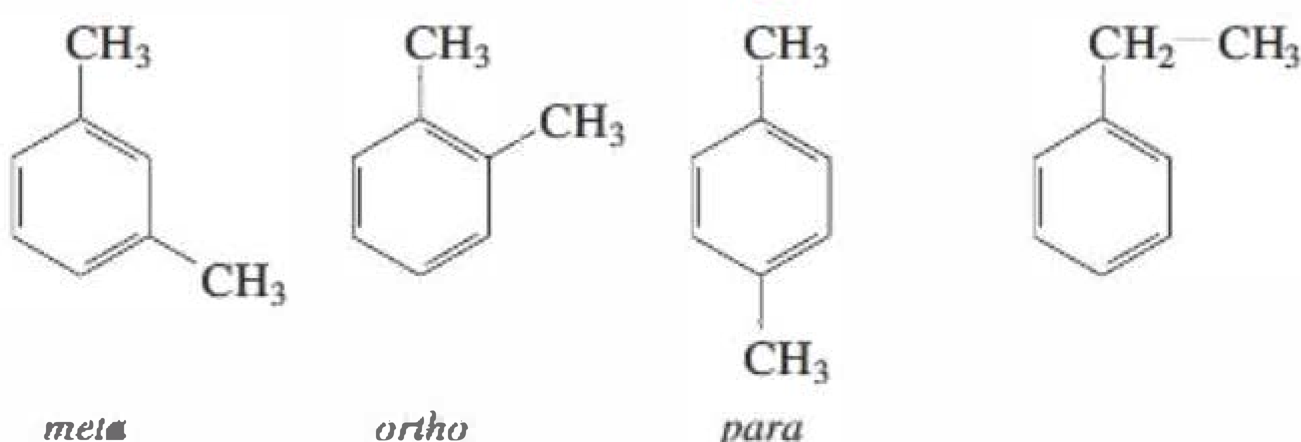
scheidbar. Das links gezeichnete Formelbild täuscht also, es gibt die Konstitution des Moleküls richtig wieder, aber nicht seine Konformation.

4. Cyclopentadien ist kein Aromat. Die Zahl von vier π-Elektronen entspricht nicht der Hückel-Regel ($4n + 2$).

5. a)

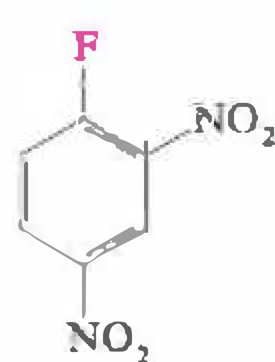


b)

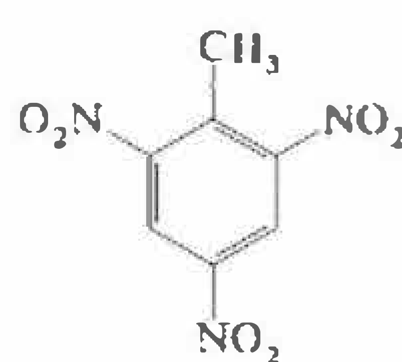


6. Die Brom-Addition an ein Alken erfolgt rasch und ohne Katalysator, es entsteht ein Dibromalkan. Die Brom-Substitution am Aromaten erfordert dagegen einen Katalysator (z.B. Eisen), es entsteht eine Säure (HBr) und ein einfach bromierter Aromat.

7. a)



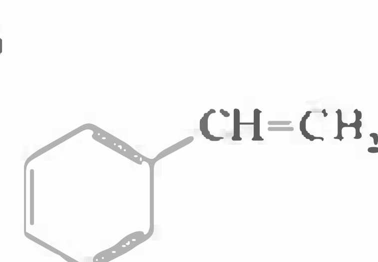
b)



c)



d)

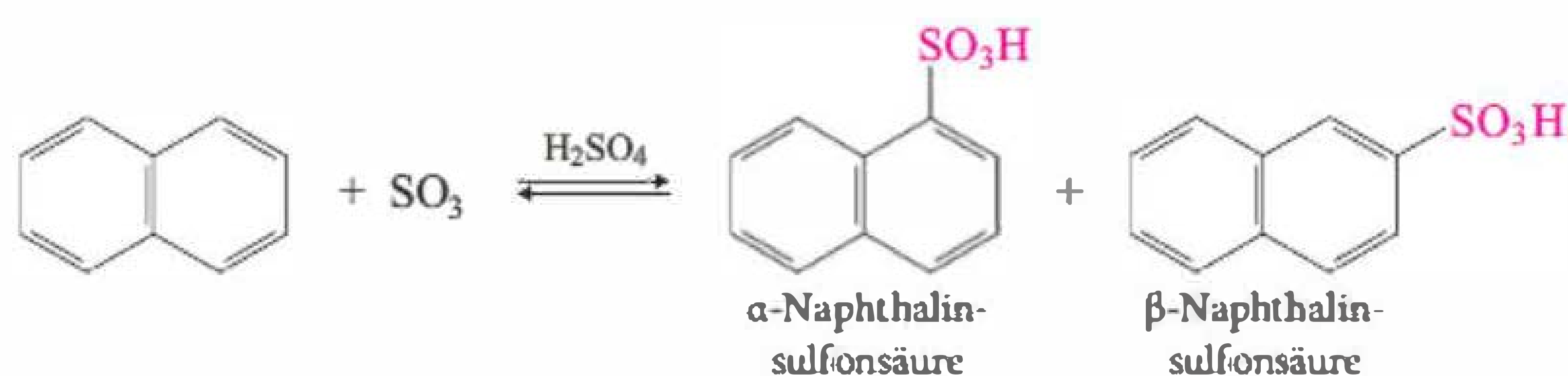


8. Im DDT (Dichlor-diphenyl-trichlorethan, ☞ Kap. 11.7.2) sind die Benzolringe *para*-substituiert. DDT ist ein wirksames Kontaktinsektizid und gehört damit zu den Pestiziden. Nach dem 2. Weltkrieg war es das wichtigste und am meisten produzierte Insektizid. Mit seiner Hilfe gelang es, Krankheiten wie Malaria, Fleckfieber, Typhus und Cholera zurückzudrängen. Auf den Menschen wirkt es als Nervengift. Sein Einsatz ist in Deutschland untersagt, es ist aber für die Malariabekämpfung immer noch im Einsatz, weil es von Flugzeugen aus großflächig ausgebracht werden kann. DDT ist sehr lipophil und in der Umwelt äußerst stabil.
Letzteres ist das Problem: DDT gelangt über verschiedene Nahrungsketten bis in das Fettgewebe des Menschen und reichert sich z. B. in der Muttermilch an. Die Halbwertszeit für den Abbau beträgt mehr als 10 Jahre.

9. Der σ-Komplex ist energiereicher als das Ausgangsprodukt, weil durch Ausbildung einer σ-Bindung zwischen einem Ring-C-Atom und dem Elektrophil die Aromatizität des Rings verloren geht. Zwar ist der σ-Komplex resonanzstabilisiert, die positive Ladung ist auf die restlichen fünf Ring-C-Atome verteilt, aber dennoch ist die Zwischenstufe energiereicher als ein aromatischer Ring.

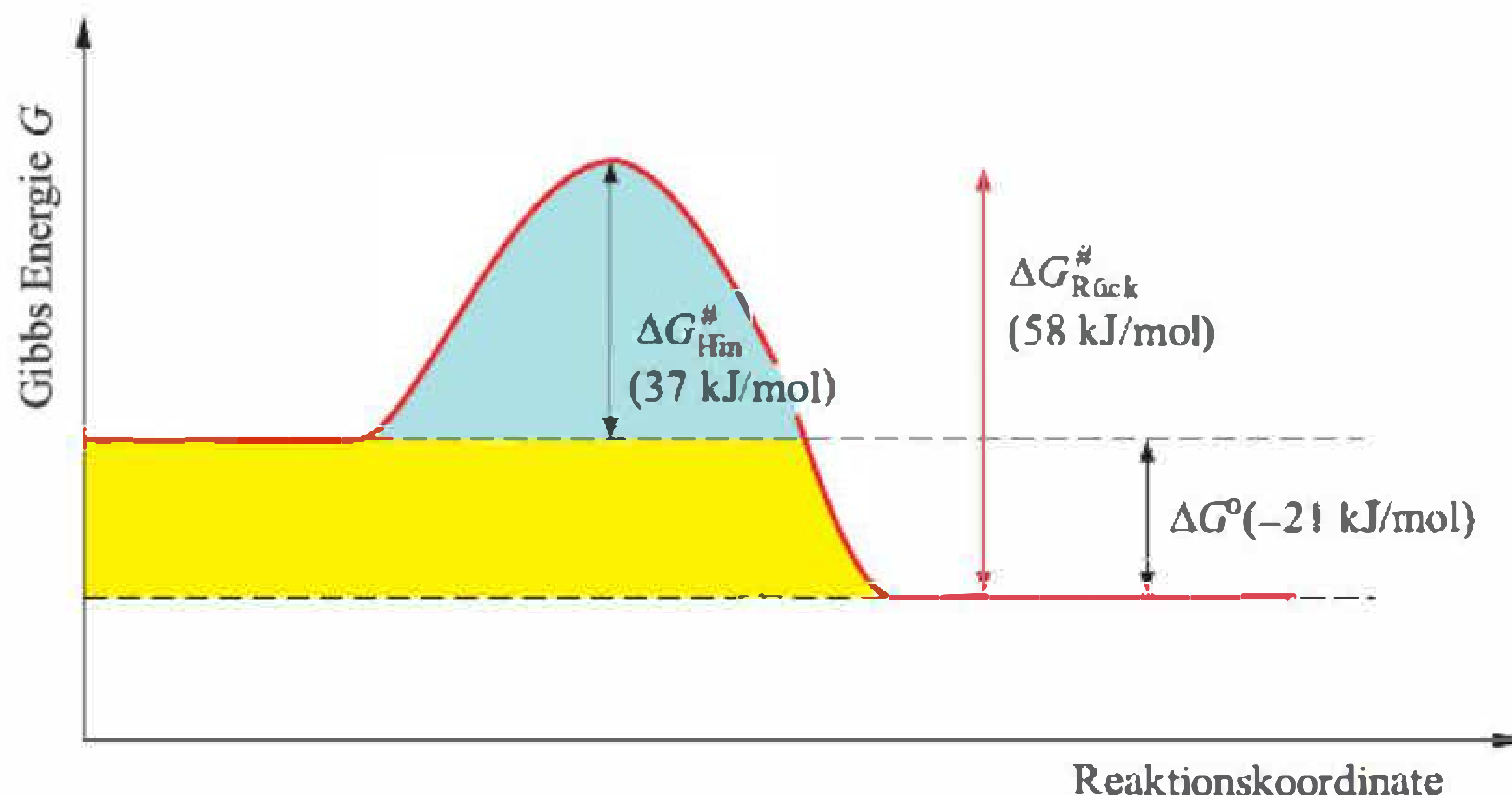
10. Es bilden sich zwei Phasen, weil das unpolare Benzol wie alle Kohlenwasserstoffe lipophil (hydrophob) ist und sich daher nicht mit dem polaren Lösungsmittel Wasser mischt („Gleiches löst sich in Gleichem"). Benzol bildet die Oberphase.

Kapitel 12

1. Thermodynamik: a) und f); Kinetik: b), c), d) und e).
2. 

   Bei 40 °C erfolgt kinetische Kontrolle, bei 160 °C thermodynamische Kontrolle. In der α-Naphthalinsulfonsäure steht die Sulfonsäuregruppe an C-1 in enger Nachbarschaft zum H-Atom an C-8. Diese sterische Hinderung gibt es im β-Isomer aufgrund der weiteren Entfernung beider benachbarter H-Atome nicht, deswegen ist das β-Isomer das stabilere (und damit thermodynamisch bevorzugte) Isomer.
3. Durch die Lagerung im Kühlschrank (z.B. bei 4 °C) werden Zersetzungsreaktionen oder das Wachstum von Bakterien verlangsamt. Die Haltbarkeit der Lebensmittel bzw. Arzneien erhöht sich.
4. $-\frac{d[cis\text{-2-Buten}]}{dt} = k \cdot [cis\text{-2-Buten}]$.

> **!** Das negative Vorzeichen kennzeichnet die Abnahme einer Konzentration pro Zeiteinheit. Der Proportionalitätsfaktor *k* ist die Geschwindigkeitskonstante.

5. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich vorwiegend durch zwei Faktoren beeinflussen:
   a) Durch Temperaturerhöhung (als Faustregel gilt hier, dass eine Erhöhung der Temperatur um 10 °C eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt).
   b) Durch Erniedrigung der Aktivierungsenergie mit Hilfe von Katalysatoren.
6. Der Schritt A ⟶ B ist geschwindigkeitsbestimmend.
   Ganz allgemein gilt, dass der langsamste Schritt (der mit der kleinsten Geschwindigkeitskonstante *k*) in einer Reaktionskette die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion bestimmt.
7. Wenn die Reaktion rascher das Gleichgewicht erreicht und der zugegebene Stoff (= der Katalysator) unverändert aus der Reaktion hervorgeht.
8. Ein Katalysator hat keinen Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante. Unter seinem Einfluss ändern sich die Reaktionsgeschwindigkeit und häufig auch der Reaktionsweg.
9. 

10. Zwischenprodukte können isolierbar sein, da sie auf der Reaktionskoordinate in einer Energiesenke liegen (Abb. 12/5). Übergangszustände sind grundsätzlich nicht isolierbar, da sie energiereich und aufgrund gelockerter Bindungen instabil sind. Diese Aus-

sagen gelten auch, wenn eine Reaktion durch ein Enzym katalysiert wird. Der Übergangszustand wird in einer Tasche des Enzyms durchlaufen, sobald sich der Enzym-Substrat-Komplex gebildet hat.

Kapitel 13.1

1.

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2OH \xrightarrow{-2H} CH_3-CH(CH_3)-CHO$

2-Methyl-1-propanol 2-Methyl-propanal

2. $H_3C-(CH_2)_6-CH_2OH$ ist wegen des langen Kohlenwasserstoffrestes (Octylrest) nur noch wenig in Wasser löslich.

3. a) $H_3C-CH(OH)-CH_2-CH(CH_3)-CH(Cl)-CH_3$
sekundärer Alkohol

b) OH, CH_3, CH_3 (Cyclobutanring)
sekundärer Alkohol

c) $H_2C(OH)-CH_2-CH_2-CH_2OH$
primär *primär*

4.

OH, 1, 2, $CH(CH_3)_2$, H_3C, 5
Thymol

OH, 1, 2, $CH(CH_3)_2$, 5, H_3C
Menthol

OH, CH_3, CH, CH_3, H_3C

5. $2\,CH_3-CH_2OH + 2\,Na \longrightarrow 2\,CH_3-CH_2O^{\ominus}Na^{\oplus} + H_2\uparrow$
Natrium-ethanolat Wasserstoff

Erklärungen: Es laufen nebeneinander eine Säure-Base-Reaktion und eine Redoxreaktion ab.

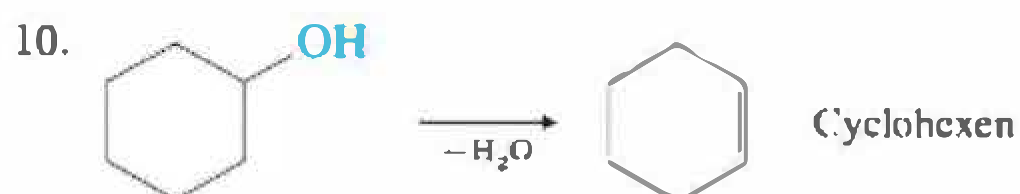
Ethanol reagiert zunächst als Säure, dann findet eine Redoxreaktion statt, bei der $Na^{\oplus}$ und Wasserstoff entstehen. Am Ende liegt das Salz Natriumethanolat vor.

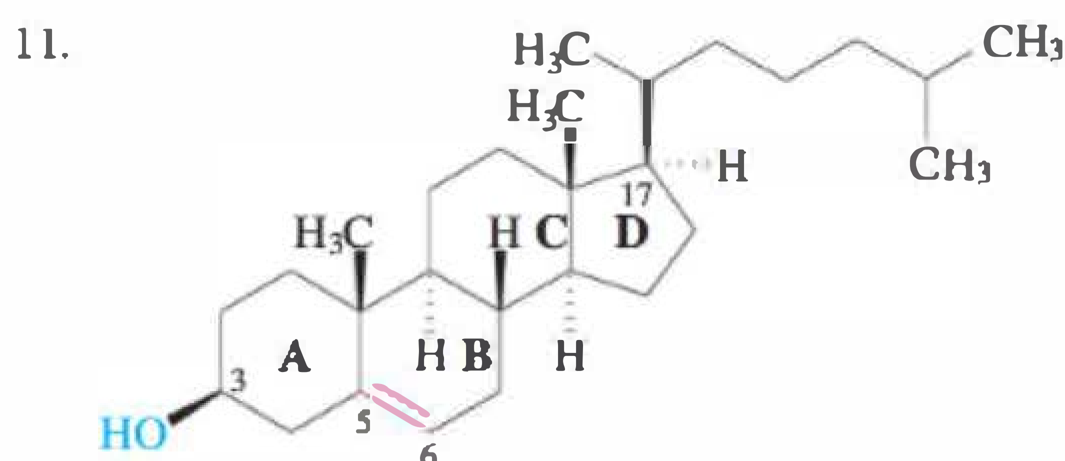
a) Ethanol reagiert als Säure:
$H_3C-CH_2-OH \rightleftharpoons H_3C-CH_2-O^{\ominus} + H^{\oplus}$.

b) Redoxreaktion:
Teilreaktion Oxidation: $2\,Na \longrightarrow 2\,Na^{\oplus} + 2\,e^{\ominus}$
Teilreaktion Reduktion: $2\,H^{\oplus} + 2\,e^{\ominus} \longrightarrow H_2$
Gesamtreaktion: $2\,Na + 2\,H^{\oplus} \longrightarrow 2\,Na^{\oplus} + H_2\uparrow$

6. Ethanol wird in der Leber enzymatisch über Acetaldehyd in Essigsäure (Acetat) umgewandelt (☞ Kap. 13.1.4). Die eigentliche toxische Wirkung geht vom primär entstehenden Acetaldehyd aus. Der Ethanolabbau erfolgt linear (ca. 7 – 10 g pro Stunde), weil er durch die erforderliche Nachlieferung des Coenzyms $NAD^{\oplus}$ für das Enzym Alkoholdehydrogenase (ADH) limitiert ist. Man weiß, dass pro Stunde 0,15 Promille abgebaut werden. Sobald man die Blutalkoholkonzentration einmal gemessen hat, kann man ausrechnen, wie hoch diese zwei Stunden vorher war oder wie hoch sie zwei Stunden später sein wird.

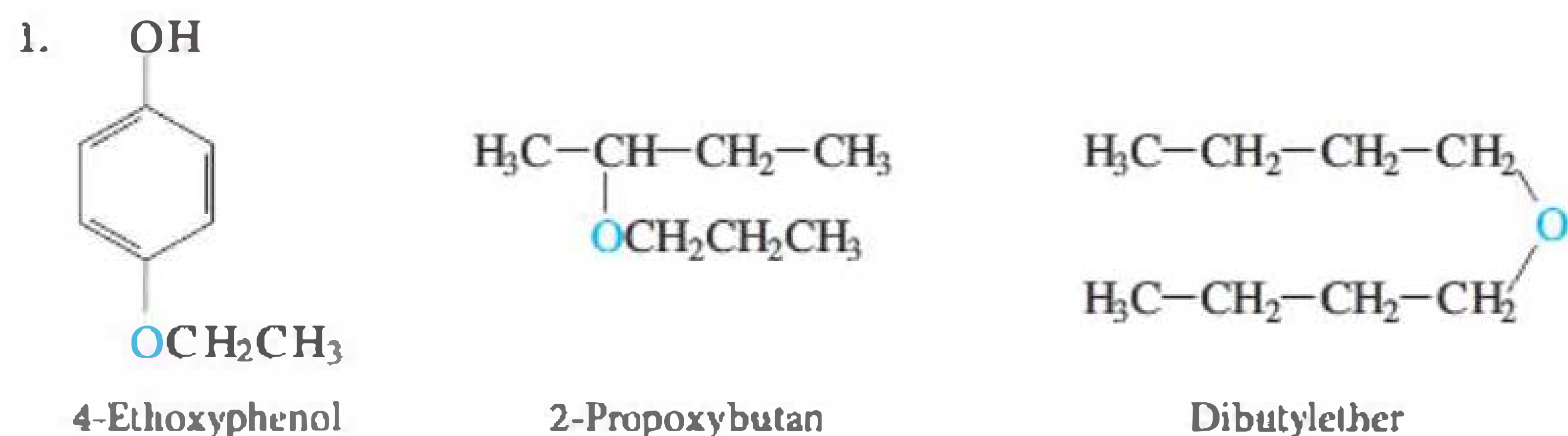
7. Die Säurestärke nimmt in folgender Reihenfolge ab:
Salzsäure (HCl) > Essigsäure ($H_3C-COOH$) > Phenol > Cyclohexanol.
Salzsäure ist eine starke Säure und damit in Wasser vollständig dissoziiert. Essigsäure ist eine schwache Säure ($pK_s = 4{,}8$). Phenol ($pK_s = 10$) ist sehr schwach sauer, aber immer noch acider als Cyclohexanol ($pK_s = 17$), da das Phenolat-Ion auch über den aromatischen Ring mesomeriestabilisiert ist, was beim Cyclohexanolat-Ion nicht möglich ist.

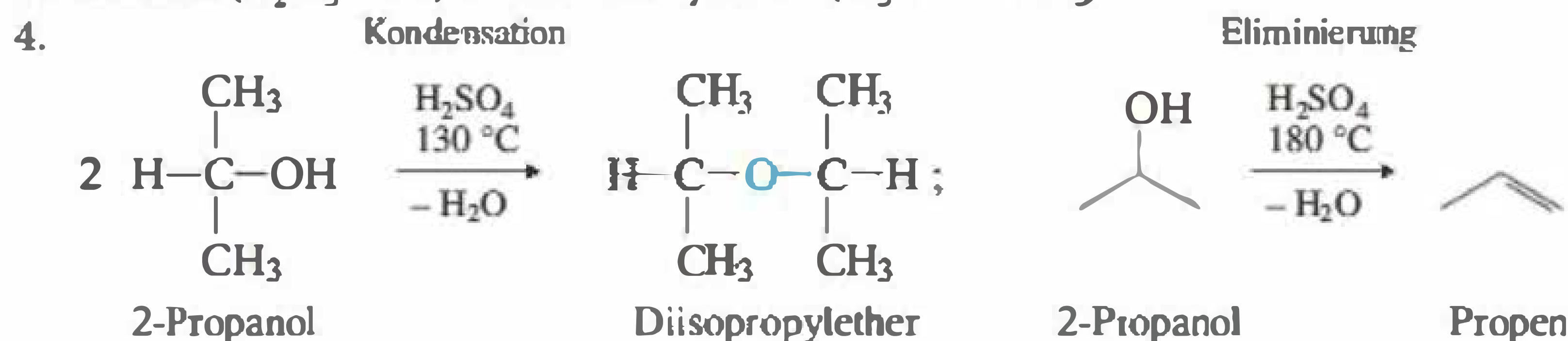
8. Phenol ist im Vergleich zu Cyclohexanol die stärkere Säure, da das Phenolat-Ion mesomeriestabilisiert ist. Dies ist beim Cyclohexanolat-Ion nicht möglich, so dass dessen Bildung weniger begünstigt ist.
9. *n*-Butanol (Sdp. 117,3 °C) siedet höher als *tert*-Butanol (Sdp. 82,2 °C), da die van-der-Waals-Kräfte im gestreckten Molekül stärker sind.
10. 

11. 

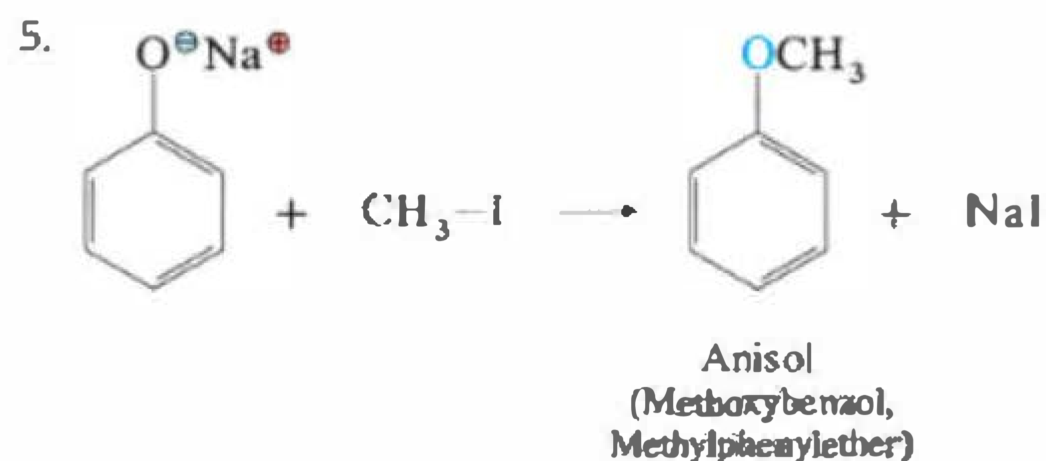
Die Ringe B/C und C/D sind jeweils *trans*-verknüpft.
12. Die Struktur der Moleküle finden Sie in Kapitel 13.1.4.
Östradiol enthält neun C-Atome weniger als Cholesterin. Östradiol enthält einen aromatischen Ring und es fehlt die Seitenkette an C-17, dort steht eine sekundäre OH-Gruppe. Östradiol hat zwei OH-Gruppen, eine phenolische und eine aliphatische, die im Molekül auf gegenüberliegenden Seiten stehen, außerdem ist die Konformation des Steroidgerüstes durch den eben gebauten Benzolring stark verändert.
Östradiol ist ein Steroidhormon, während Cholesterin keine Hormon-Eigenschaften besitzt, es ist der Biosynthese-Vorläufer der Steroidhormone, also nicht nur des Östradiols, sondern auch z. B. des Testosterons.

Kapitel 13.2

1. 

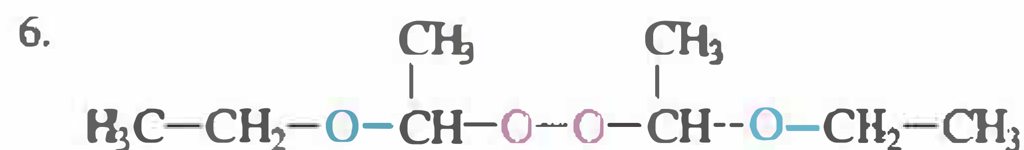
4-Ethoxyphenol 2-Propoxybutan Dibutylether
2. Bausteine dieser Verbindung sind je zwei Moleküle Methanol (CH_3OH) und Ethylenglycol (1,2-Ethandiol, $HO-CH_2-CH_2-OH$).
3. Ethanol (C_2H_5-OH) und Dimethylether ($H_3C-O-CH_3$).
4. 

2-Propanol Diisopropylether 2-Propanol Propen

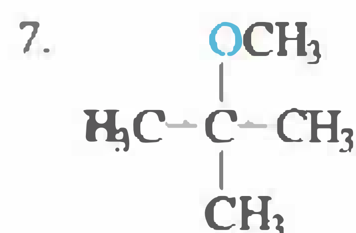
5. 

Anisol
(Methoxybenzol,
Methylphenylether)

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine nucleophile Substitution (S_N2), das Phenolat-Ion greift als Nucleophil am Kohlenstoffatom des Iodmethans an und verdrängt das Iod. Es entsteht Anisol, ein Methylether.

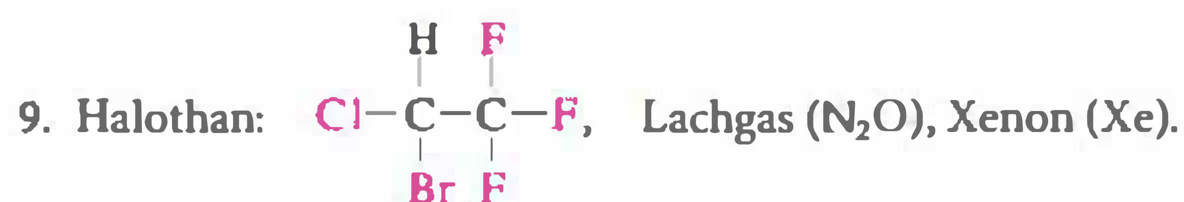
6. 

Diethylether muss luftdicht und in dunklen Flaschen aufbewahrt werden, da er an der Luft und im Licht schwerflüchtige Peroxide bildet (Autoxidation). Diese Peroxid-Bildung ist gefährlich, da z. B. beim Destillieren von Diethylether schwere Explosionen durch die thermisch labilen Peroxide ausgelöst werden können. Beim Erwärmen und Destillieren von Diethylether sind daher und wegen der leichten Entzündbarkeit von Diethylether besondere Schutzmaßnahmen einzuhalten.

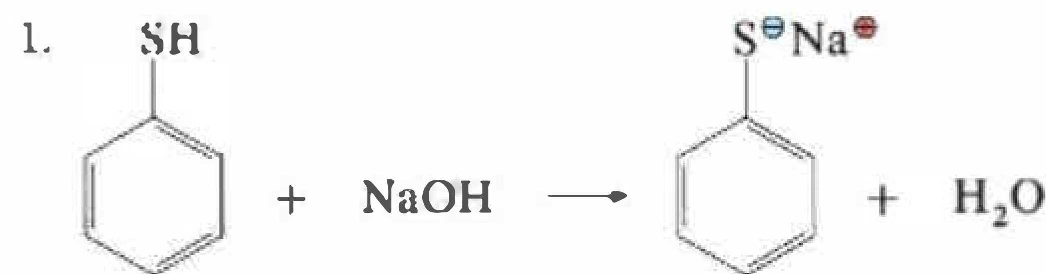
7. 

Klopfen (explosive Oxidation vor der Zündung) soll zugunsten einer geregelten Verbrennung vermieden werden. Geradkettige Alkane neigen eher zu dieser Vorzündung als verzweigte (siehe Lösung 11.4.10). Die geregelte Verbrennung erfordert eine Radikalbildung, die durch stark verzweigte Kohlenwasserstoffe oder geeignete Zusätze (Antiklopfmittel) gefördert wird. Der zugesetzte Ether bildet am quartären C-Atom leicht Radikale.

8. Diethylether verdampft leicht (Sdp. = 34,5 °C), der Dampf ist schwerer als Luft und verbreitet sich auf dem Tisch. Ether-Luft-Gemische sind explosiv.

9. Halothan: 

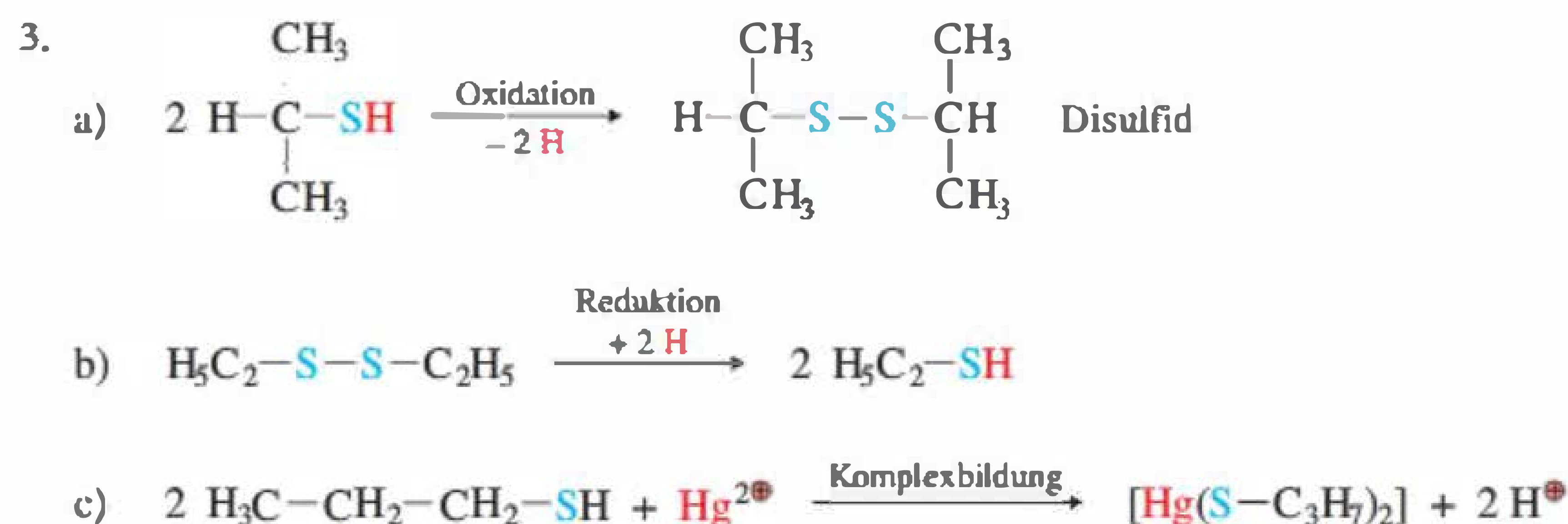
Kapitel 13.3

1. 

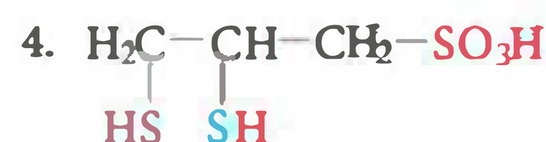
Es handelt sich um eine Neutralisation. Thiophenol reagiert als Säure, denn das Thiophenolat-Ion ist analog dem Phenolat-Ion mesomeriestabilisiert. Das abgegebene Proton reagiert mit dem Hydroxid-Ion (= Base) zu Wasser.

2. 2-Butanthiol (2-Butylmercaptan), 2-Butylmethylsulfid, Ethansulfonsäure.

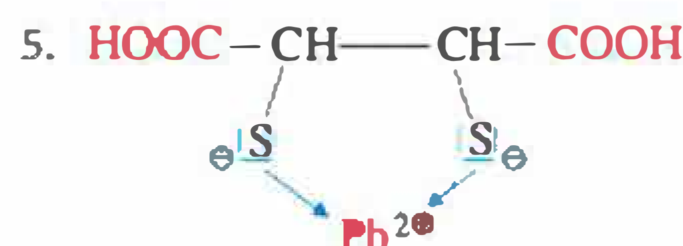
3.



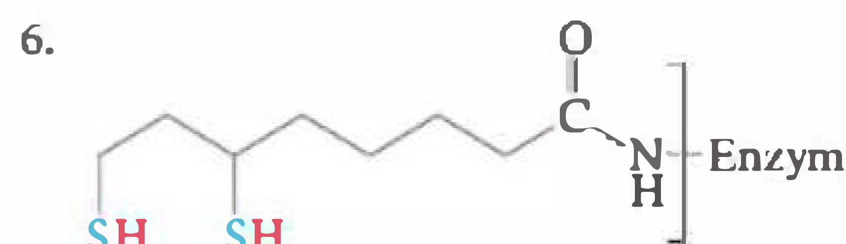
4.



5.

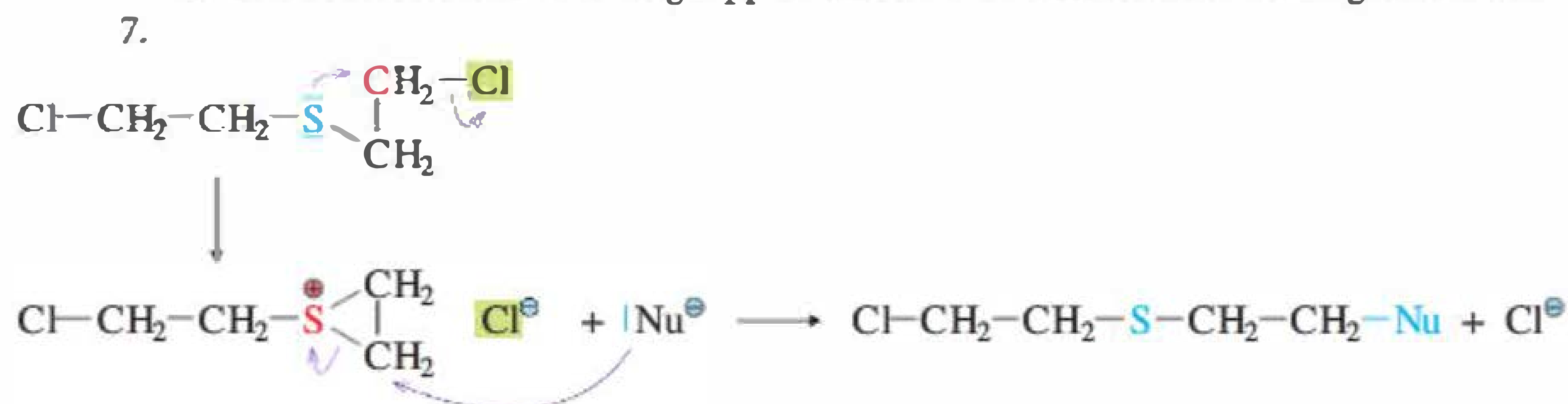


6.



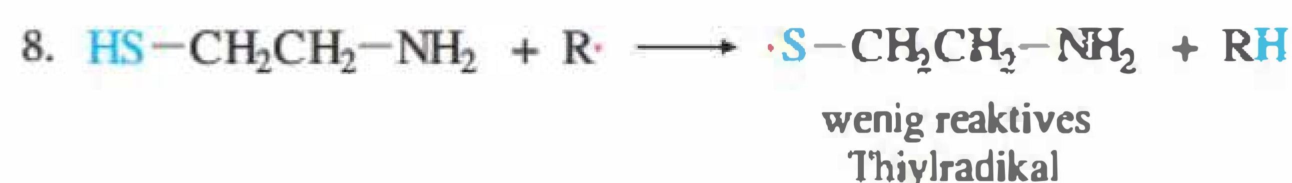
Bei der Reduktion der Disulfidgruppe werden zwei Wasserstoffatome aufgenommen.

7.



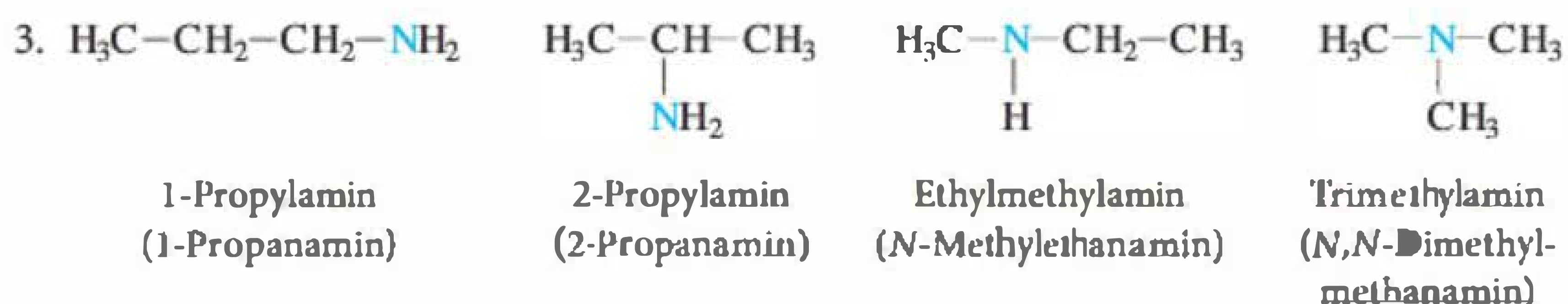
Senfgas (2, 2'-Dichlordiethylsulfid) ist eine hochgiftige Substanz, die u.a. im Ersten Weltkrieg als Kampfgas eingesetzt wurde. Es kann als Aerosol oder Flüssigkeit über die Haut oder Schleimhäute aufgenommen werden. Es durchdringt Kleidung, Schuhe u.ä. Materialien vergleichsweise schnell. Senfgas wirkt als Zellgift, es schädigt die DNA (mutagene Wirkung). Zusätzlich blockiert es eine Vielzahl an Enzymen und hemmt die Bildung der weißen Blutkörperchen.

8.



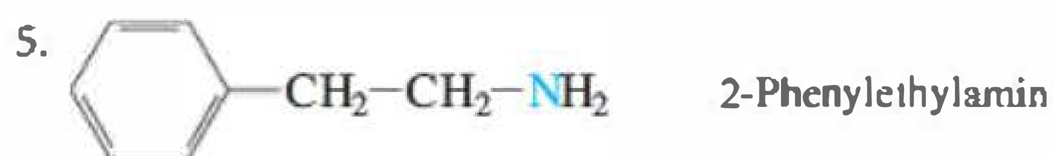
9. Aufgabe für Denksportler: Bei der Berechnung der Oxidationsstufen (☞ Kap. 9.6.1) werden die Bindungselektronen formal dem Bindungspartner mit der höheren Elektronegativität (EN) zugeschrieben. Haben sie dieselbe EN, erhält jeder ein Bindungselektron, d.h., der Beitrag zur Oxidationsstufe hebt sich in dem Fall auf. Aus Übersichtsgründen ist es hilfreich, sich die Strukturformel der jeweiligen Verbindung nochmals aufzuzeichnen und die errechnete Oxidationsstufe an das jeweils gefragte Atom zu schreiben.
Elektronegativitäten: H = 2,1; C = 2,5; O = 3,5; S = 2,5. Für Wasserstoff gilt +1, für Sauerstoff –2.
Oxidationsstufen des Schwefels in der Reihenfolge der angegebenen Verbindungen:
–2, –1, 0, beide 0, +5, +2, +4.

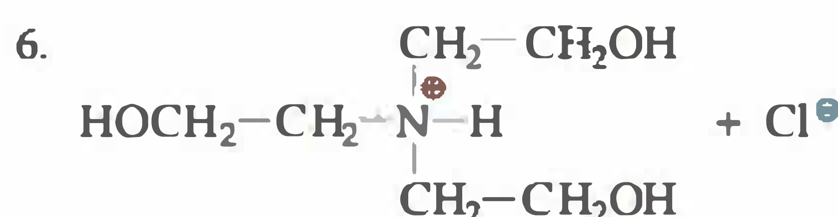
Kapitel 13.4

1. Phenolische OH-Gruppen (*ortho*-ständig), sekundärer Alkohol, sekundäres Amin.
2. Morpholin (cyclischer Ether, sekundäres Amin); Triethanolamin (dreiwertiger primärer Alkohol, tertiäres Amin); N-Lost (Chloralkan, tertiäres Amin).
3. 

1-Propylamin (1-Propanamin) | 2-Propylamin (2-Propanamin) | Ethylmethylamin (*N*-Methylethanamin) | Trimethylamin (*N,N*-Dimethylmethanamin)
4. pH = 12: 

pH = 2: $H_3C{-}CH_2{-}NH_3^{\oplus}$

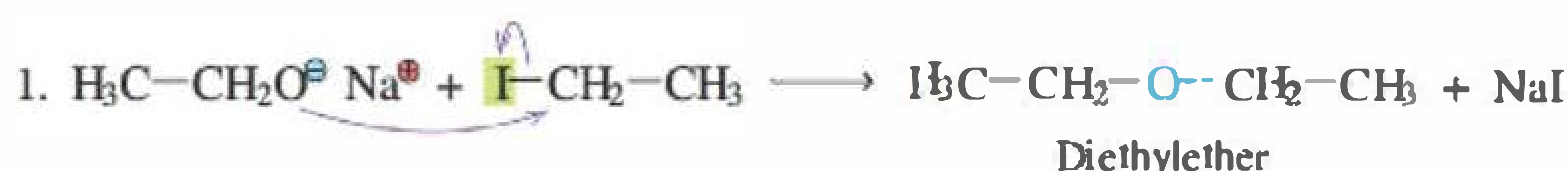
Bei pH = 12 überwiegt im Protolyse-Gleichgewicht das ungeladene Amin. Bei pH = 2 liegt vorwiegend das Ethylammonium-Ion vor, das primäre Amin als Base hat ein Proton angelagert.
5. 

2-Phenylethylamin
6. 

$+ \ Cl^{\ominus}$

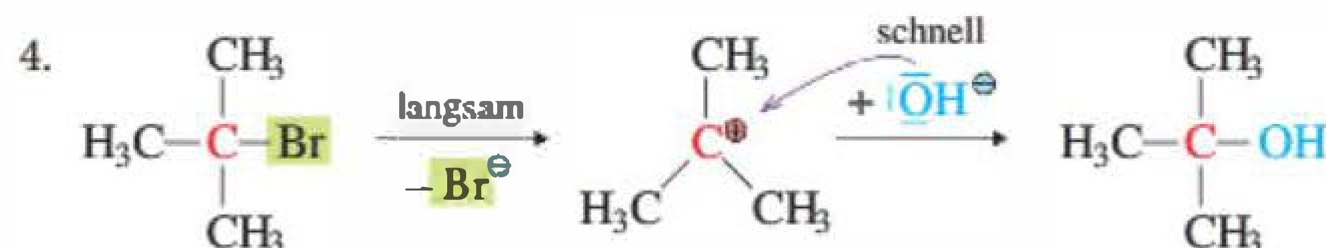
Es entsteht das Hydrochlorid des Triethanolamins. Das tertiäre N-Atom lagert ein Proton an, die positive Ladung wird durch Chlorid ausgeglichen.
7. Tris ($pK_b = 6{,}0$) ist schwächer basisch als NH_3 ($pK_b = 4{,}8$). Der organische Rest mit seinen Hydroxygruppen übt einen –I-Effekt aus und erniedrigt so die Elektronendichte am N-Atom und damit dessen Basizität.
8. Das Pufferoptimum liegt beim pK_s-Wert der zu *Tris* konjugierten Säure: $pK_s = 14 - pK_b = 8$. Bei pH = 8 ist die Konzentration von *Tris* und *Tris*H$^{\oplus}$ gleich groß. Aus der Henderson-Hasselbalch-Gleichung (☞ Kap. 8.10.2) folgt, dass der pH-Wert eines äquimolaren Puffers eines Amins gleich dem pK_S-Wert der konjugierten Säure des Amins ist.
9. Im *n*-Butan sind lediglich van-der-Waals-Kräfte zwischen den Molekülen wirksam. Bei *n*-Propylamin und *n*-Propanol kommen Wasserstoffbrückenbindungen hinzu. Diese sind beim *n*-Propanol wegen der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zum Stickstoff stärker, entsprechend erhöht sich der Siedepunkt.
10. Designerdrogen sind synthetisch hergestellte Psychopharmaka, deren Molekülstruktur von einer bekannten Verbindung ausgehend modelliert wurde, um die Wirkung zu steigern (Beispiel: Crystal Meth).

Kapitel 13.6

1. 

Ethanolat ist das Nucleophil, $I^{\ominus}$ die Abgangsgruppe.
2. Indem man feststellt, ob die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration des Eduktes abhängt (S_N1) oder von den Konzentrationen des Eduktes und des Nucleophils gleichermaßen (S_N2). Den Beweis dafür kann nur ein Experiment liefern, d. h., man führt Reaktionen mit unterschiedlichen Konzentrationen des Nucleophils durch und prüft, ob bzw. wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit ändert. Bei S_N1-Reaktionen ändern verschiedene Konzentrationen des Nucleophils nichts an der Reaktionsgeschwindigkeit.

3. 

4. 

Das tertiäre Bromalkan reagiert mit $OH^{\ominus}$ bevorzugt nach S_N1 zu *tert.*-Butanol. Polar protische Lösungsmittel (z.B. Wasser oder Methanol) begünstigen die Reaktion.
Begründung: Geschwindigkeitsbestimmend ist hier die Bildung des Carbenium-Ions als Zwischenprodukt. Durch den +I-Effekt der Alkylsubstituenten ist die Bildung eines tertiären Carbenium-Ions begünstigt. Polare Lösungsmittel stabilisieren das positiv geladene Carbenium-Ion zusätzlich.

5. Die Tendenz zum nucleophilen Angriff, die Nucleophilie, ist eine kinetische Größe, d. h., die Geschwindigkeit, mit der ein Teilchen reagiert, ist u. a. abhängig von seiner Ladung und Polarisierbarkeit. Die Basizität eines Teilchens ist eine thermodynamische Größe und beschreibt die Lage eines Protolyse-Gleichgewichts.
Definitionsgemäß besitzt jede Base ein freies Elektronenpaar, an das sich z. B. ein Proton anlagern kann. Insoweit haben Basen und Nucleophile etwas miteinander zu tun. Wird nun aber z. B. eine starke Base durch ein protisches Lösungsmittel solvatisiert, so tut dies ihrer Basizität keinen Abbruch, die Nucleophilie ist jedoch deutlich erniedrigt, weil das freie Elektronenpaar partiell besetzt ist.

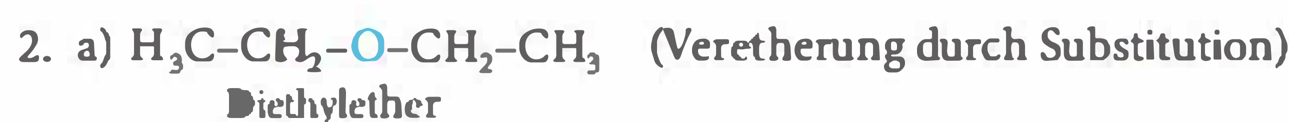
6. Polar protische Lösungsmittel: Wasser, Methanol.
Polar aprotische Lösungsmittel: Aceton ($H_3C{-}CO{-}CH_3$), Acetonitril ($H_3C{-}CN$) oder Dimethylsulfoxid ($H_3C{-}SO{-}CH_3$).

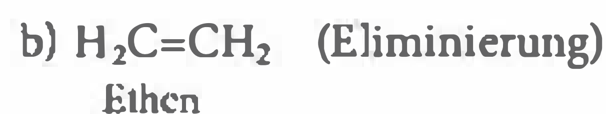
Kapitel 13.7

1. 
$$H_3C{-}CH_2Br + OH^{\ominus} \xrightarrow{E2} H_2C{=}CH_2 + H_2O + Br^{\ominus} \text{ (Eliminierung)}$$

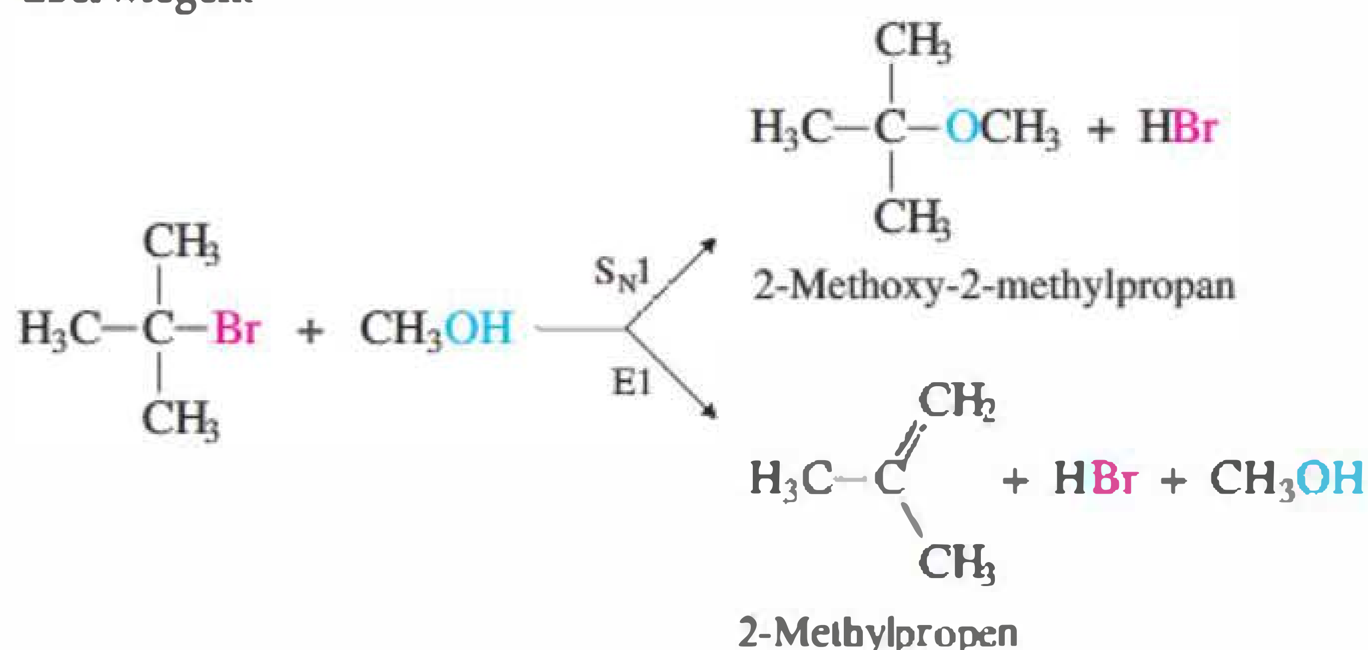
Das Hydroxid-Ion wirkt als Base und nimmt ein Proton auf, das Bromid-Ion ist die Abgangsgruppe. Formal wird also HBr aus dem Molekül eliminiert, als Produkt entsteht Ethen.
Als Konkurrenzreaktion kann eine nucleophile Substitution (S_N2) eintreten, hierbei reagiert das angreifende $OH^{\ominus}$ als Nucleophil und verdrängt das Brom als Bromid aus dem Edukt. Es entsteht Ethanol:


$$H_3C{-}CH_2Br + OH^{\ominus} \xrightarrow{S_N2} H_3C{-}CH_2OH + Br^{\ominus} \text{ (nucleophile Substitution)}$$

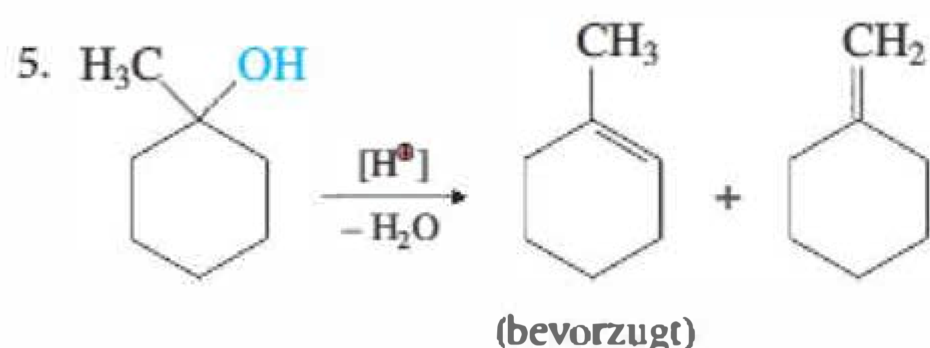
2. a) 
$H_3C{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3$ (Veretherung durch Substitution)
Diethylether

b) 
$H_2C{=}CH_2$ (Eliminierung)
Ethen

3. Hier stehen Substitution (nach S_N1) und β-Eliminierung (nach E1) in Konkurrenz. Da Methanol keine starke Base ist, um ein Proton zu übernehmen, wird die Substitution überwiegen.



4. Das Verhältnis von Eliminierungs- zu Substitutionsprodukt ist bei tertiären Edukten unabhängig von der Natur der Abgangsgruppe. In beiden Reaktionen ist die Bildung des Carbenium-Ions der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und dies ist unabhängig davon, wie es weitergeht. Einfluss nehmen kann man über die Art der Base und/oder über die Reaktionstemperatur. Eine starke Base mit geringer Nucleophilie begünstigt die Eliminierung. Die Eliminierung ist aber auch bei höheren Temperaturen begünstigt, weil die Zahl der Teilchen und damit die Entropie bei der Reaktion zunehmen. Die Reaktionsentropie ΔS geht über den Term $T \cdot \Delta S$ in die Triebkraft der Reaktion (Gibbs Energie) ein: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Von daher kann die Tendenz zur Eliminierungen über die Temperatur stärker beeinflusst werden als die Tendenz zu S_N-Reaktionen.

5. 

(bevorzugt)

1-Methyl-cyclohexan-1-ol verfügt links und rechts (im Ring) vom C-Atom, das die Hydroxygruppe trägt, sowie an der Methylgruppe über β-H-Atome. Die Eliminierung (nach E1) kann also in die eine oder in die andere Richtung erfolgen. Die Reaktion verläuft aber regioselektiv, d. h., das höher substituierte Alken wird bevorzugt gebildet (Regel von Saytzev). Die Abstraktion eines H-Atoms im Ring (links oder rechts) führt zur Bildung identischer Produkte.

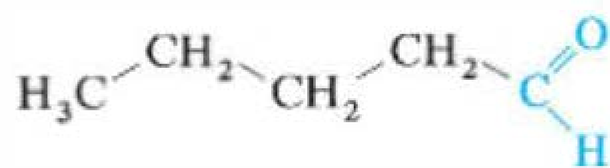
6. Aufgabe für Denksportler, hier ist die Lösung:

Vergleich E1- und E2-Reaktion.

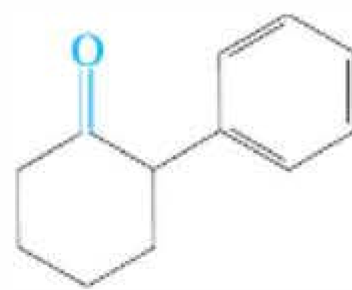
	E1-Reaktion	E2-Reaktion
geschwindigkeits-bestimmender Schritt	unimolekular	bimolekular
Verlauf	mehrstufig; erst Spaltung der C–X-Bindung, dann Spaltung der C–H-Bindung	einstufig; Spaltung von C–X- und C–H-Bindung erfolgt gleichzeitig
Zwischenstufe	Carbenium-Ion	keine
Substrate	tertiär, sekundär	Methylverbindungen, primär, sekundär, tertiär
Base/ Reaktionsbedingungen	schwache Base; saures oder neutrales Milieu, protisch polares Lösungsmittel	starke Base, aprotisch polare Lösungsmittel

Kapitel 14

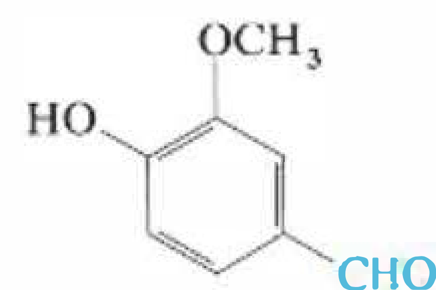
1.



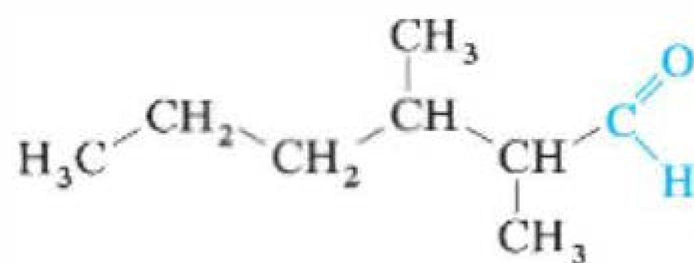
Pentanal



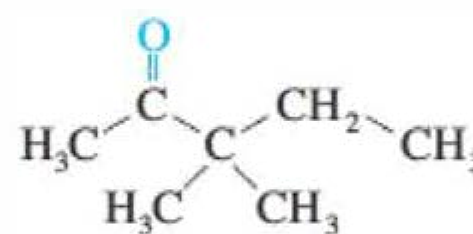
2-Phenylcyclohexanon



4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd

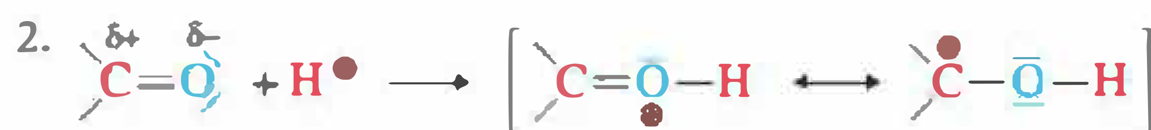


2,3-Dimethylhexanal



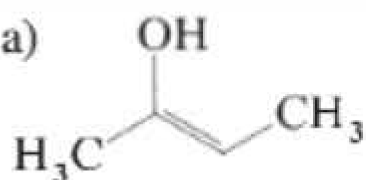
3,3-Dimethyl-pentan-2-on

2.

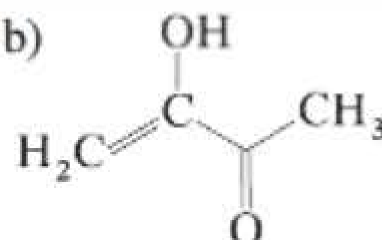


Das Proton wird an den negativ polarisierten Sauerstoff der Carbonylgruppe gebunden. Das gebildete Kation ist resonanzstabilisiert. Es lässt sich eine Grenzformel formulieren, in der das Carbonyl-C-Atom die positive Ladung trägt. Dies macht deutlich, dass durch die Protonierung die Polarisierung der Carbonylgruppe verstärkt wird und dadurch die Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms zunimmt. Diese „Aktivierung" der Carbonylgruppe erleichtert die Reaktion mit einem schwachen Nucleophil.

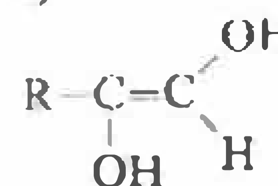
3. a)



b)

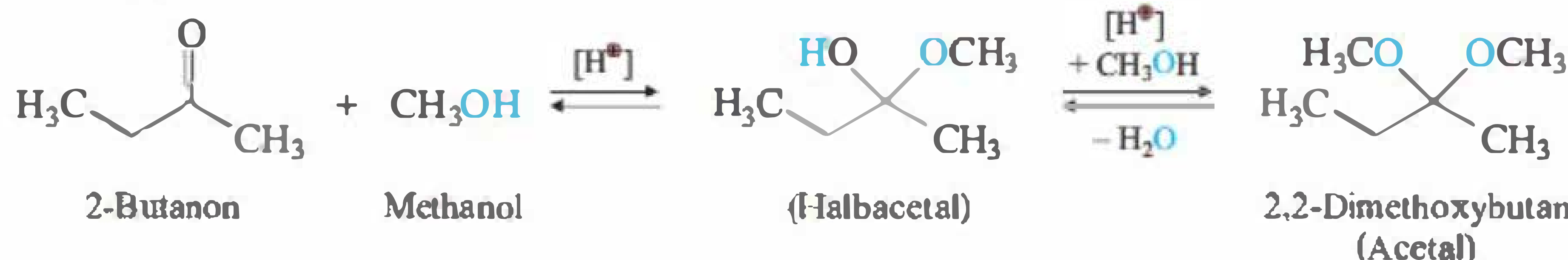


c)

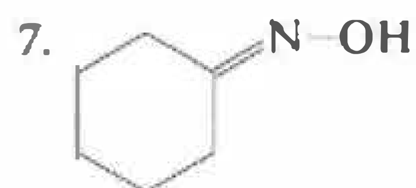


Bei d) ist keine Enolform möglich, da es in der Verbindung keine zur Carbonylgruppe α-ständige Wasserstoffatome gibt.

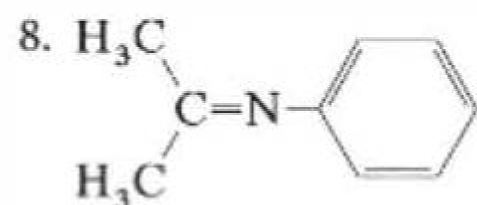
4. a) Aldehyd (α,β-ungesättigt), aromatischer Ring;
   b) sek. Alkohol, Keton (α,β-ungesättigt);
   c) Keton (α,β-ungesättigt), Aldehyd, Acetal, Halbacetal, prim. Alkohol, Dien.
5. a) Alle an einer Doppelbindung beteiligten Atome (C=C bzw. C=O) sind sp^2-hybridisiert.
   b) Der Bindungswinkel an den C-Atomen einer Doppelbindung beträgt jeweils 120°.
   c) Nur die C=O-Doppelhindung ist polarisiert. Das Carbonyl-C-Atom trägt eine positive Partialladung, das Carbonyl-O-Atom eine negative. Bei der C=C-Doppelbindung hängt die Polarisierung von den benachbarten Resten ab.
   d) Die π-Bindung wird in beiden Fällen von einem Proton angegriffen. Dies lagert sich an ein Atom an (O im Fall von C=O bzw. C im Fall von C=C), das jeweils benachbarte C-Atom ist dann ein Elektrophil (Lewis-Säure).
   e) C=C-Doppelbindungen gehen typische Additionsreaktionen ein, die Reaktionsprodukte sind in der Regel stabil. Auch C=O-Doppelbindungen können addieren, aber je nach Carbonylverbindung schließen sich Folgeraktionen an (z.B. Eliminierung von Wasser, Abspaltung eines Restes).
6.

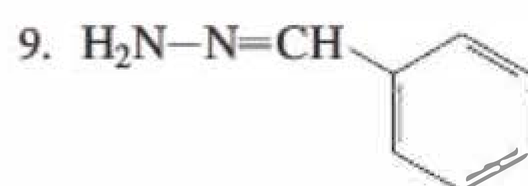


Zunächst bildet sich das Halbacetal, das dann weiter umgesetzt wird zum Acetal.

7. 

Der Name der Verbindung verrät, dass sie aus Cyclohexanon und Hydroxylamin entstanden ist.

8. 

9. 

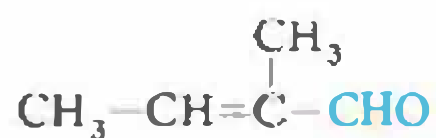
Benzaldehydhydrazon

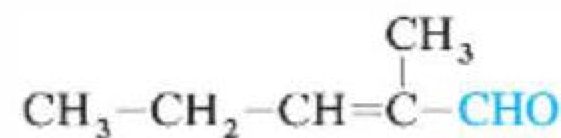
10. Carbanionen sind reaktive Zwischenstufen, bei denen ein dreibindiges C-Atom über ein freies Elektronenpaar verfügt und eine negative Ladung trägt. Als so genanntes C-Nucleophil kann ein Carbanion ein elektrophiles C-Atom (z. B. in Carbonylverbindungen oder Halogenalkanen) angreifen, wodurch eine neue C–C-Bindung geknüpft wird. Dies ist präparativ für den Aufbau von Verbindungen mit einem größeren C-Atom-Gerüst von Bedeutung. Ein Beispiel, das sie kennengelernt haben, ist die Aldolreaktion (☞ Kap. 14.8).

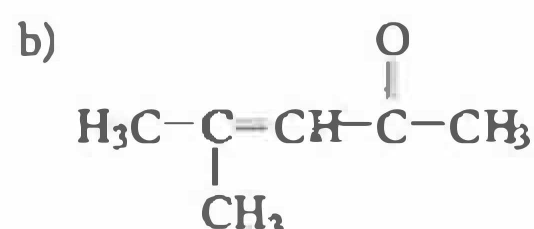
11. **Aufgabe für Denksportler:** Schreiben Sie sich zunächst die Formeln für Ethanal und Propanal bzw. für Aceton und Benzaldehyd auf und markieren Sie diese durch unterschiedliche Farben. Behalten Sie die Farbgebung bei, damit Sie die Reaktionspartner im jeweiligen Produkt besser wieder finden.

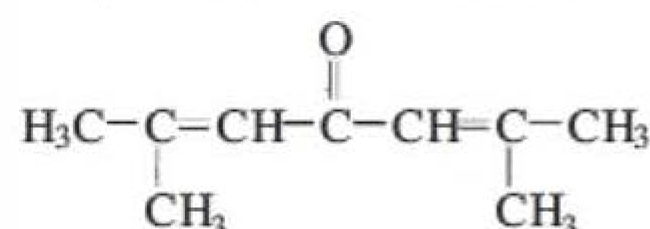
a) 

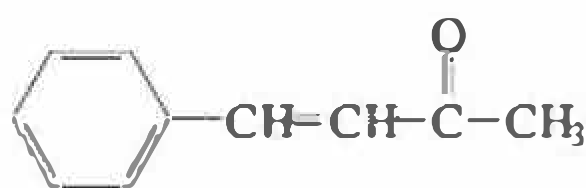


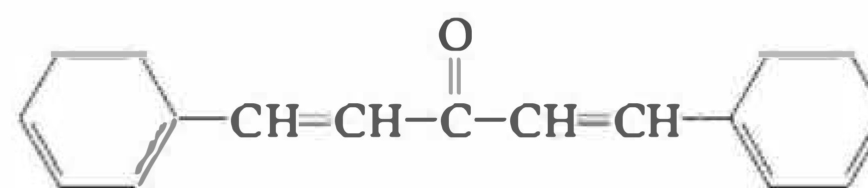




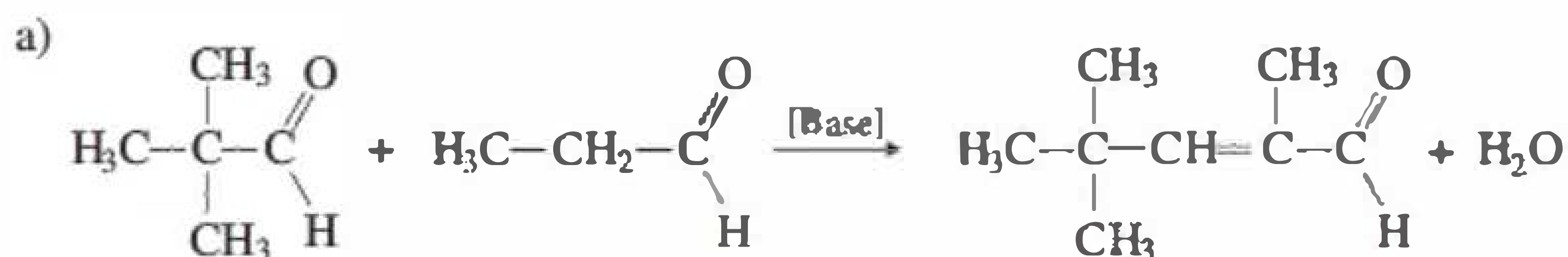
b) 



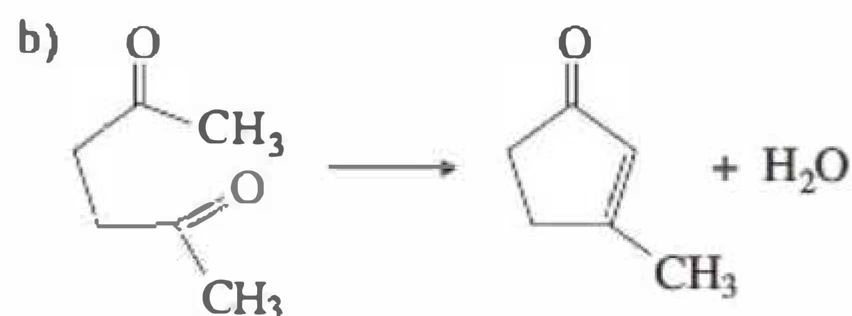




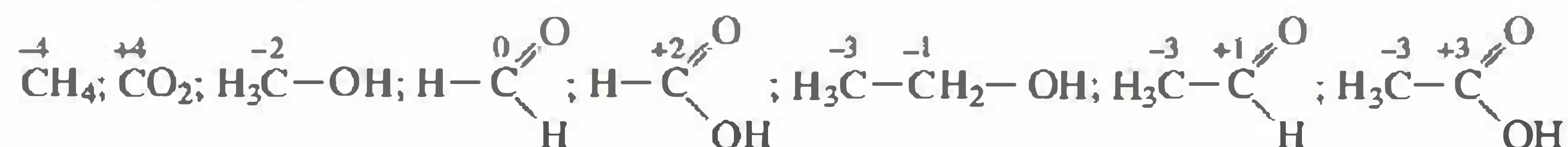
12. Es ist nötig, einen Blick dafür zu entwickeln, aus welchen Bausteinen im Zuge einer Aldol-Kondensation eine vorgegebene Verbindung entstanden sein kann. Zunächst suchen Sie in einem Molekül die C=C-Doppelbindung, die zu einer CO-Gruppe konjugiert liegt. Diese wird in Gedanken unter Aufnahme von Wasser (H_2O) gespalten, wobei das C-Atom, das vom Carbonyl-C-Atom weiter entfernt ist, zur CO-Gruppe wird, während das andere C-Atom zwei H-Atome erhält.

a) 

b)



13. Die Isomerisierung der 11-*cis*-Doppelbindung in die 11-*trans*-Doppelbindung im Rhodopsin. Rhodopsin ist das durch eine Imin-Verknüpfung gebildete Produkt des Proteins Opsin mit cis-Retinal.
14. NADH spaltet ein *Hydridion* ($H^{\ominus}$) ab und wird zum $NAD^{\oplus}$. $H^{\ominus}$ lagert sich mit seinem freien Elektronenpaar an das C-Atom der Carbonylgruppe an. Das dann negativ geladene O-Atom der Carbonylgruppe übernimmt ein *Proton* aus dem umgebenden Wasser. $H^{\ominus}$ und $H^{\oplus}$ entsprechen 2 H, es hat eine Hydrierung an der Carbonylgruppe stattgefunden.
15. Aufgabe für Denksportler: Bei der Berechnung der Oxidationsstufen werden die Bindungselektronen formal dem Bindungspartner mit der höheren Elektronegativität (EN) zugeschrieben. Haben Bindungspartner dieselbe EN, erhält jeder Bindungspartner ein Bindungselektron, d. h., der Beitrag zur Oxidationsstufe hebt sich auf. Es gelten folgende Oxidationsstufen: Wasserstoff = + 1, Sauerstoff = – 2



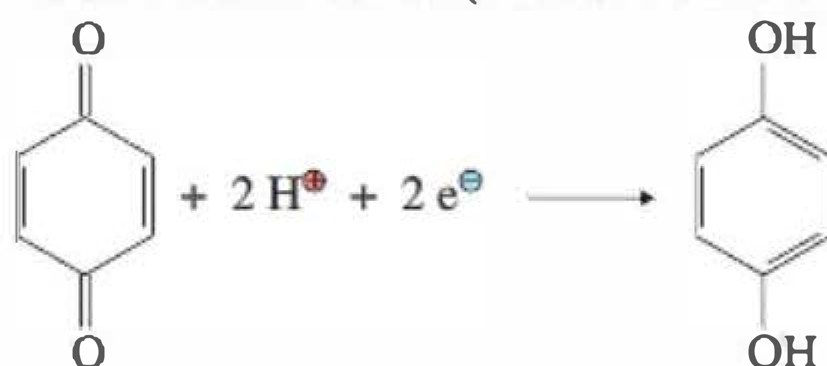
Kommentar der Autoren: Wir halten die Anwendung der Oxidationstufen für den Kohlenstoff in der Organischen Chemie nicht für hilfreich. Wir empfehlen, nur mit den Begriffen Hydrierung (= Reduktion) und Dehydrierung (= Oxidation) zu arbeiten, um Veränderungen am Kohlenstoff zu beschreiben. Das ist überschaubar und benötigt keinen Zahlenformalismus. Wir haben diese Aufgabe nur deshalb aufgenommen, weil der GK dies fordert.

Kapitel 15

1. Chinone sind 1 und 5.
2. Teilreaktion Oxidation: Hydrochinon ⟶ Benzochinon + 2 $e^{\ominus}$ + 2 $H^{\oplus}$
   Teilreaktion Reduktion: 2 $Ag^{\oplus}$ + 2 $e^{\ominus}$ ⟶ 2 Ag↓
   Gesamtreaktion: Hydrochinon + 2 $Ag^{\oplus}$ ⟶ Benzochinon + 2 Ag↓ + 2 $H^{\oplus}$

   Hydrochinon ist das Reduktionsmittel es wird selbst zum Benzochinon oxidiert. Silberionen ($Ag^{\oplus}$) sind das Oxidationsmittel, sie werden zu metallischem Silber reduziert.
3. Teilreaktion Oxidation: Zn ⟶ $Zn^{2\oplus}$ + 2 $e^{\ominus}$
   Teilreaktion Reduktion: Benzochinon + 2 $e^{\ominus}$ + 2 $H^{\oplus}$ ⟶ Hydrochinon
   Gesamtreaktion: Benzochinon + Zn + 2 $H^{\oplus}$ ⟶ Hydrochinon + $Zn^{2\oplus}$

   Teilreaktion Reduktion (mit Strukturformeln):



4. Gleichung für die Berechnung: $E = E^0 - 0{,}06\ V \cdot pH$ (☞ Kap 15.2).
   pH = 7: $E = 0{,}70\ V - 0{,}42\ V = +0{,}28\ V$; pH = 3: $E = +0{,}70\ V - 0{,}18\ V = +0{,}52\ V$.

5. Ja, Hydrochinon und Iod reagieren bei pH = 7.
   Lösungsweg: In neutraler Lösung (pH = 7) beträgt das Potenzial von Benzochinon/Hydrochinon $E = 0{,}28$ V (siehe Aufgabe 3).
   $\Delta E = E_{Kathode} - E_{Anode} = +0{,}58\ V - (+0{,}28\ V) = +0{,}30\ V.$
   Die Potenzialdifferenz ΔE ist positiv, d. h., die Elektronen fließen gemäß der „Bergab-Regel" (☞ Kap. 9.5) vom Hydrochinon zum Iod, bis die Potenzialdifferenz aufgrund der sich verändernden Konzentrationen der Redoxpartner ausgeglichen ist ($\Delta E = 0$).
6. Die Strukturelemente von Coenzym Q (Ubichinon) sind ein Benzochinon, zwei Methoxygruppen (Ether), eine Methylgruppe und eine längere Seitenkette aus Isopreneinheiten. Beim Coenzym Q_{10} besteht die Seitenkette aus 10 Isopren-Einheiten. $E^{0'}$ ist das Normalpotenzial bezogen auf die „physiologischen" Stanardbedingungen (pH = 7, 25 °C, 1 M an Q und QH_2).
   $E^{0'} = E^0 - 0{,}06\ V \cdot pH = +0{,}53\ V - 0{,}42\ V = +0{,}11\ V.$
   Mit diesem Redoxpotenzial steht Coenzym Q (Ubichinon) in der Atmungskette (☞ Kap. 9.13, Abb. 9/8) zwischen den Flavinnucleotiden und den Cytochromen.
7. Coenzym Q_{10} und Vitamin E (☞ Kap. 13.1.4) sind durch die Isopren-Seitenketten lipophil, sie können sich in den lipophilen Bereichen von Zellmembranen verankern und dort u. a. auftretende Sauerstoffradikale abfangen, die z. B. ungesättigten Fettsäuren gefährlich werden können.
   Vitamin C (☞ Kap. 20.2.8) ist als Zuckerderivat wasserlöslich und kann damit in der Zellflüssigkeit Radikale abfangen.

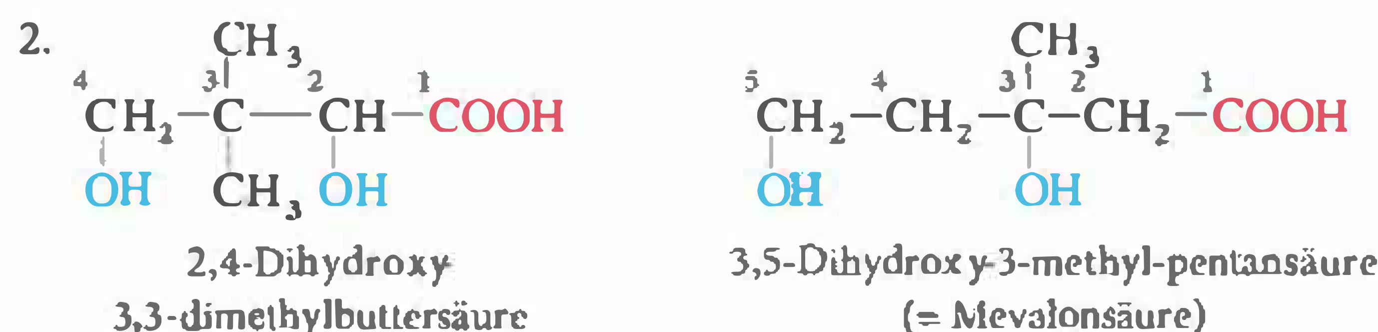
Kapitel 16.1

1. Aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren:

Tab. 16/1 Aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren.

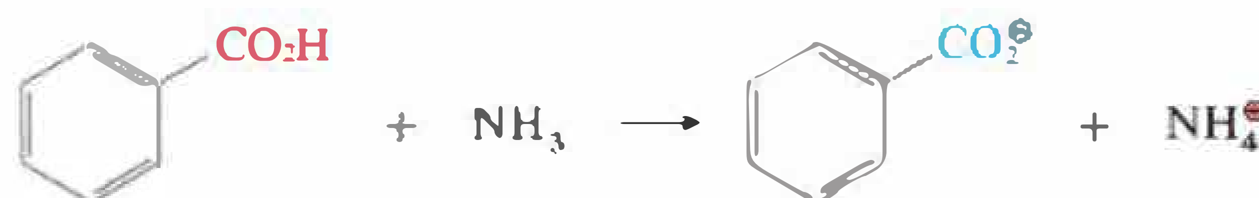
Trivialname	Systemat. Name	Formel	Kettenlänge
Ameisensäure	Methansäure	H–COOH	C_1
Essigsäure	Ethansäure	H_3C–COOH	C_2
Propionsäure	Propansäure	H_3C–CH_2–COOH	C_3
Buttersäure	Butansäure	H_3C–$(CH_2)_2$–COOH	C_4
Oxalsäure	Ethandisäure	HOOC–COOH	C_2
Malonsäure	Propandisäure	HOOC–CH_2–COOH	C_3
Bernsteinsäure	Butandisäure	HOOC–CH_2–CH_2–COOH	C_4
Glutarsäure	Pentandisäure	HOOC–$(CH_2)_3$–COOH	C_5

2.

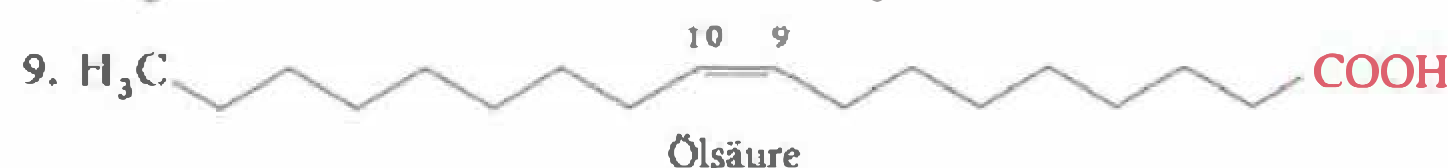


3. Sowohl Ethanol (H_3C–CH_2–OH) als auch Essigsäure (H_3C–COOH) können über die Hydroxygruppe Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Bei der Essigsäure ist hieran auch die Carbonylgruppe des COOH-Restes beteiligt, es bilden sich festere Assoziate aus, z. B. dimerisiert die Carbonsäure. Deshalb muss für das Übertreten einzelner Moleküle in die Gasphase bei der Essigsäure mehr Energie aufgewendet werden.
4. Bernsteinsäure (HOOC–CH_2–CH_2–COOH) löst sich besser in Wasser als Buttersäure (H_3C–CH_2–CH_2–COOH). Die zweite Carboxylgruppe verstärkt die hydrophilen Eigenschaften der Bernsteinsäure.

5. Der negative induktive Effekt (–I-Effekt) der Fluoratome in α-Stellung erhöht die Polarisierung der O–H-Bindung und damit die Acidität der Carboxylgruppe.
6. Natriumlactat (Natriumsalz der Milchsäure) und Ammoniumformiat (Ammoniumsalz der Ameisensäure).
7. Sowohl Oxalsäure (HOOC–COOH; $pK_{s1} = 1{,}3$; $pK_{s2} = 4{,}3$) als auch Bernsteinsäure ($HOOC–CH_2–CH_2–COOH$, $pK_{s1} = 4{,}2$; $pK_{s2} = 5{,}6$) sind Dicarbonsäuren. Die zweite Carboxylgruppe wirkt als elektronenziehender Substituent. Bei der Oxalsäure ist der sog. –I-Effekt aufgrund der direkten Nachbarschaft größer, so dass das erste Proton leichter abgespalten wird. Für die erste Dissoziationsstufe ist Oxalsäure die stärkere Säure.
   Das zweite Proton einer Dicarbonsäure wird dann deutlich schwerer abgegeben als das erste ($pK_{s2} > pK_{s1}$). Hier behindert die negativ geladene Carboxylatgruppe die Abgabe. Je größer der Abstand zwischen den Carboxylgruppen ist, desto kleiner wird der Unterschied in der Acidität der beiden Carboxylgruppen.
8. Es findet eine Säure-Base-Reaktion statt, dabei entsteht Ammoniumbenzoat.

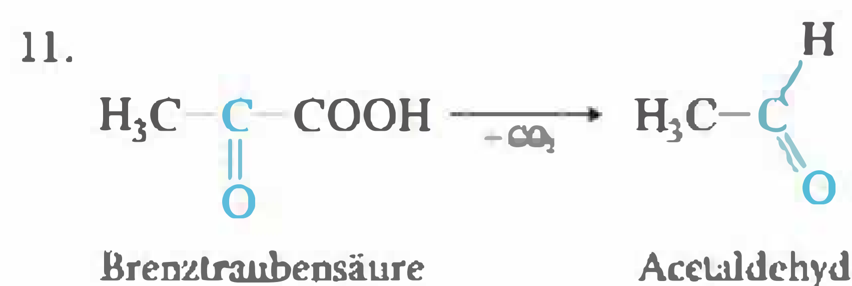


9.



Ölsäure

10. Arachidonsäure enthält 20 C-Atome. Die vier olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen gehen von C-5, C-8, C-11 und C-14 aus. Sie sind alle *cis*- bzw. *Z*-konfiguriert. Nach der systematischen Nomenklatur würde ein „Denksportler" die Arachidonsäure als *(all-E)*-5,8,11,14-Eicosatetraensäure bezeichnen. Von der Arachidonsäure abgeleitete Verbindungen bezeichnet man als *Eicosanoide*.
11.

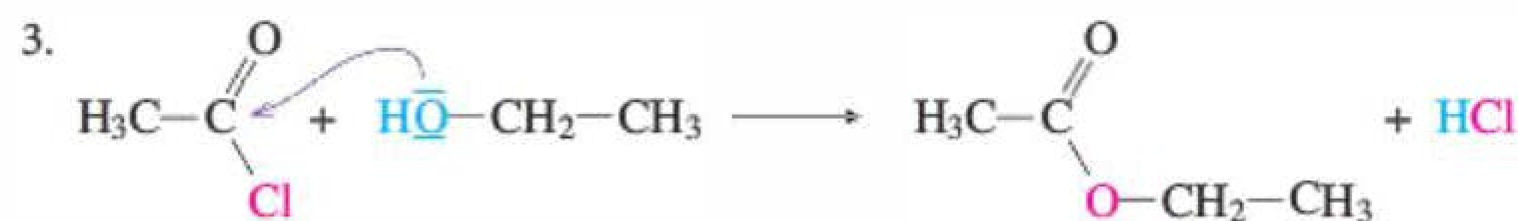


12. Die amphipathischen Seifenmoleküle (Salze langkettiger Monocarbonsäuren) bestehen aus einem hydrophilen Teil (polare Carboxylatgruppe) und einem lipophilen Teil (unpolarer Alkylrest).
    Beim Lösen in Wasser tritt der hydrophile Teil des Moleküls in Wechselwirkung mit dm Wasser, der lipophile Teil dagegen wird von den Wassermolekülen abgestoßen. Die Seifenmoleküle verdrängen das Wasser an der Oberfläche und reichern sich dort an. Dabei richtet sich der polare Molekülteil zum Wasser hin aus. Die Oberflächenspannung des Wassers wird verringert.
13. Carboxylgruppe, Keton, sekundärer Alkohol (2 ×), cis-Doppelbindung, *trans*-Doppelbindung. Markieren Sie die funktionellen Gruppen in der Formel (☞ Kap. 16.1.4).

Kapitel 16.2

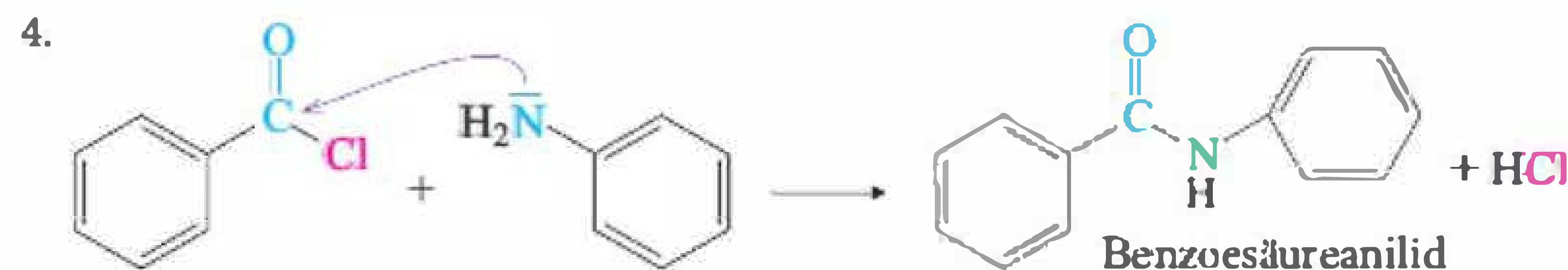
1. In basischem Milieu wird die Carbonsäure deprotoniert. Das resultierende Carboxylat-Anion ist resonanzstabilisiert und zeigt keine Carbonylaktivität mehr. Ein Alkohol als Nucleophil kann an das Carboxylat-C-Atom nicht mehr durchdringen, damit ist eine Esterbildung nicht mehr möglich.
2. Aus der Carboxylgruppe (☞ Kap. 16.2.4).

3.



Es entsteht Essigsäureethylester, ein Carbonsäureester im Zuge einer nucleophilen Acylsubstitution. Eingeleitet wird die Reaktion durch den Angriff eines freien Elektronenpaares des Alkohol-O-Atoms auf das Carbonyl-C-Atom.

4.

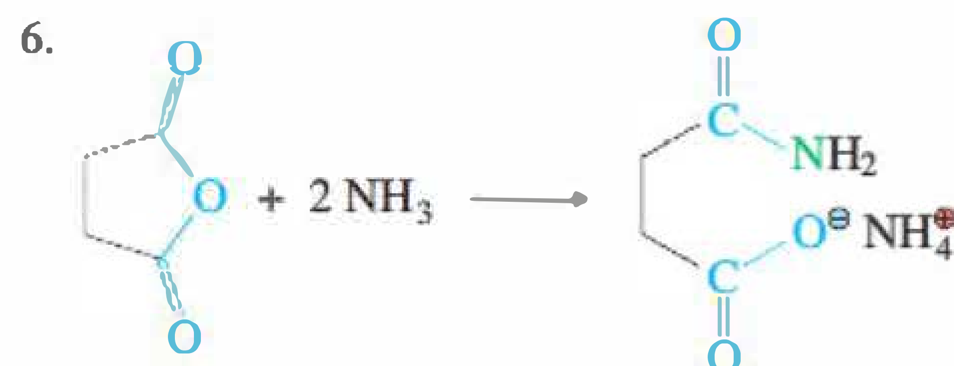


Benzoesäureanilid ist ein Säureamid-Derivat der Benzoesäure.

5. Es entsteht Bernsteinsäuredimethylester.
Reaktionsgleichung:

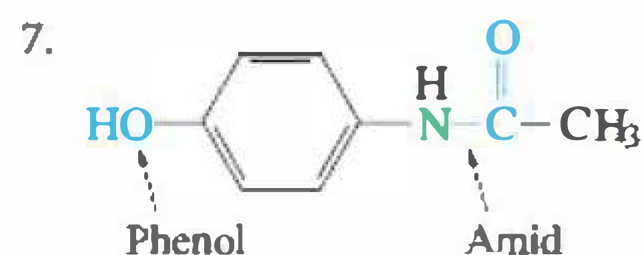


6.

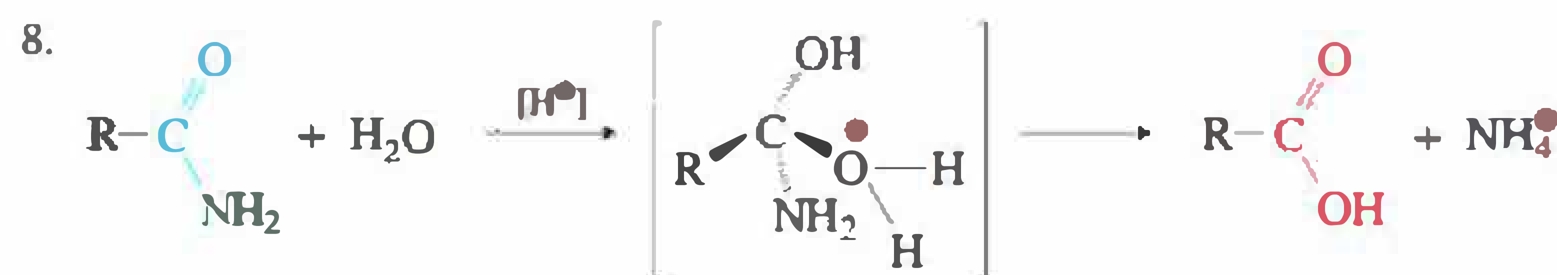


Ein Anhydrid ist ein aktiviertes Carbonsäurederivat, das mit Ammoniak unter Bildung eines Carbonsäureamids reagiert. Bernsteinsäure ist eine Dicarbonsäure. Nach Bildung des Amids an der einen Carbonsäuregruppe wird die zweite nicht auch noch zum Amid umgesetzt, es findet lediglich eine Säure-Base-Reaktion mit dem Ammoniak statt.

7.



8.



Durch Anlagerung eines Protons (= Katalysator) an die Carbonylgruppe wird diese aktiviert. Wasser greift mit einem freien Elektronenpaar vom O-Atom das Carbonyl-C-Atom an, es bildet sich das tetraedrische Zwischenprodukt. Unter Freisetzen von Ammoniak und des Katalysators (Proton) bildet sich die Carbonsäure. Da die Lösung sauer ist, liegt NH_3 als NH_4^{+} vor.

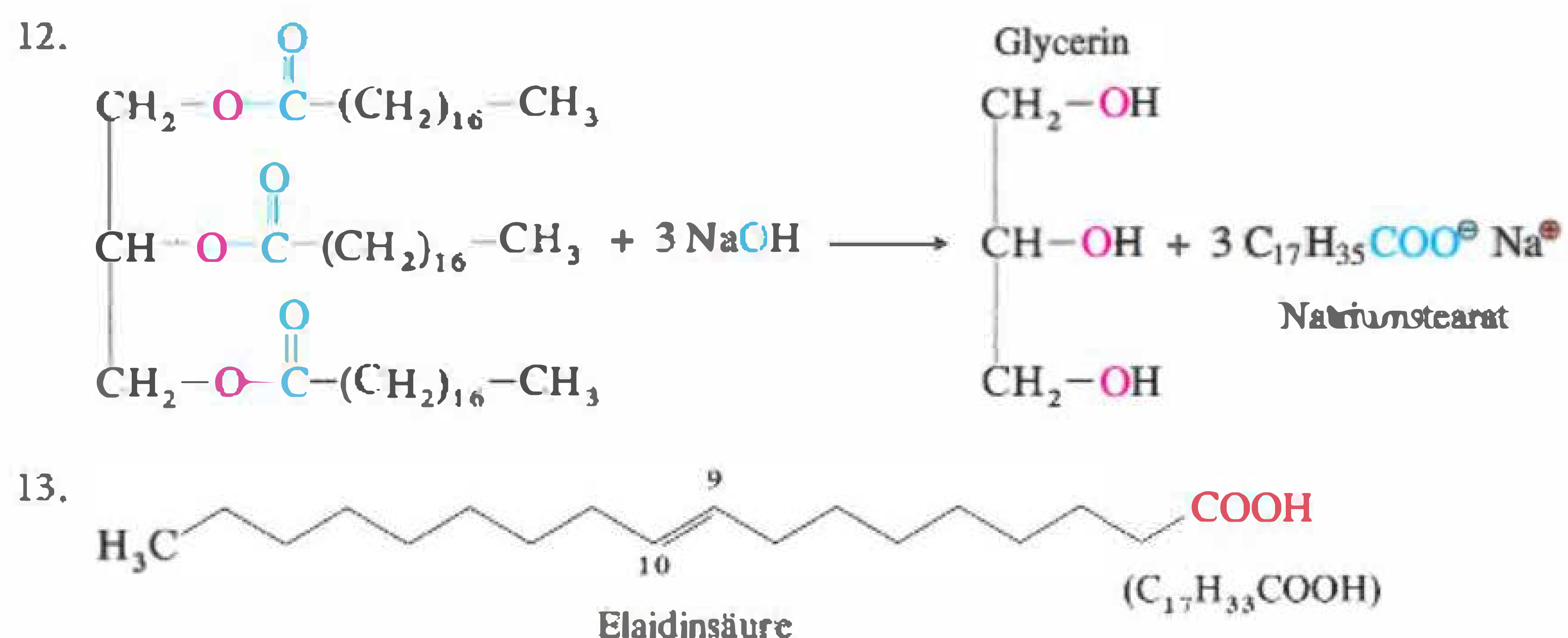
9. Es bildet sich nur Ammoniumacetat, aber *kein* Essigsäureamid (= Acetamid).
Begründung: Die in geringer Menge zugesetzte H_2SO_4 wird von der Ammoniaklösung vollständig neutralisiert. Die Reaktionslösung bleibt basisch (pH > 7), d. h., die Essigsäure liegt vollständig deprotoniert vor

10. Im Carbonsäureamid ist das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom an einer Mesomerie mit der C=O-Gruppe beteiligt. Deshalb steht das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms für die Bindung eines Protons nicht voll zur Verfügung.

11. Die Reaktivität am Carbonyl-C-Atom nimmt in folgender Reihe ab: Carbonsäurechlorid, Carbonsäureanhydrid, Aldehyd, Keton, Thioester, Ester, Amid, Carbonsäure, Carboxylat.

12.

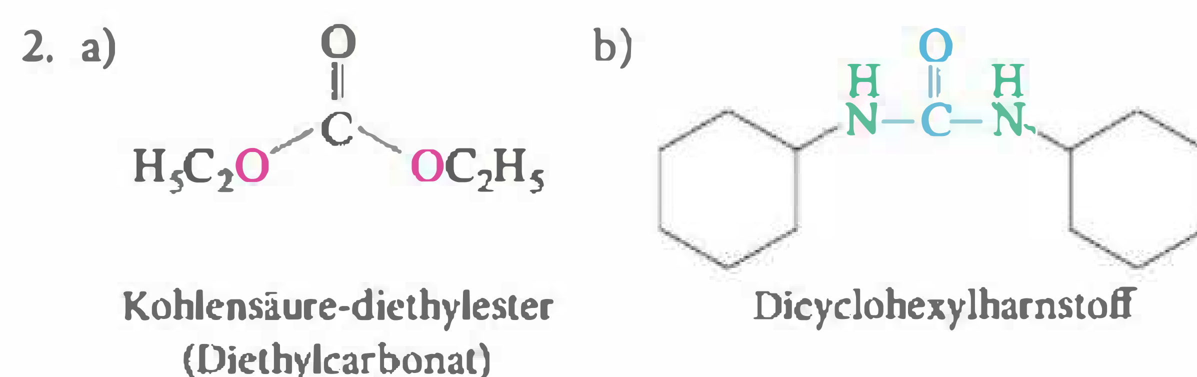
13.



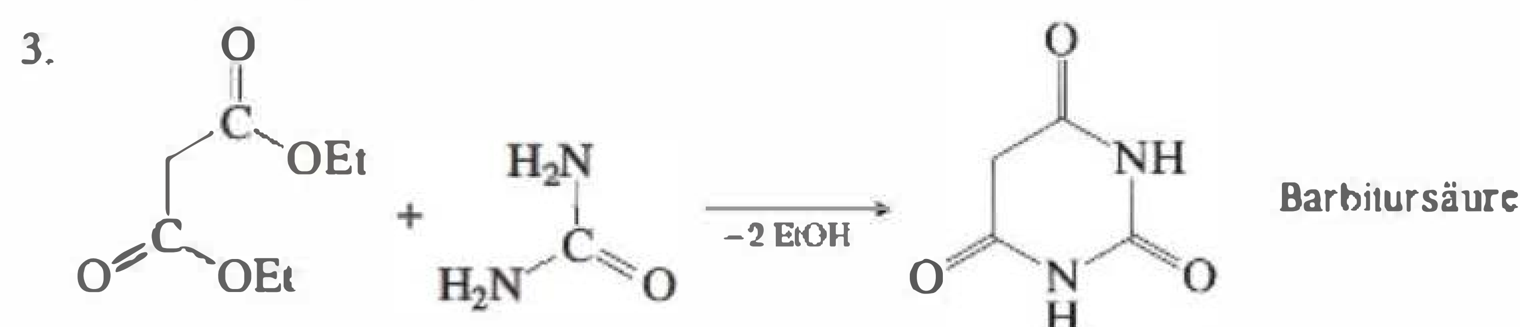
14. Pflanzliche Öle bestehen aus Triacylglycerinen mit einem hohen Anteil ungesättigter Fettsäuren. In einem technischen Prozess erfolgt eine katalytische Hydrierung der Doppelbindungen (☞ Kap. 11.5.3). Durch die dann gesättigten Fettsäuren im Triacylglycerin wird das Öl fest und lässt sich in der Nahrungsmittelindustrie besser verarbeiten.
15. Als funktionelle Gruppen sind ein Thioester und ein primäres Amin enthalten. Bei der Hydrolyse entstehen Essigsäure und Cysteamin ($HS–CH_2–CH_2–NH_2$).
16. Aflatoxin B_1: Methylether, cyclisches Acetal, δ-Lacton, zwei olefinische Doppelbindungen, pentasubstituierter Benzolring, pentacyclisches Molekülgerüst.
    Tetrahydrocannabinol (THC): Phenol, cyclischer Ether, *cis*-Doppelbindung, tricyclisches Molekülgerüst.
17. Acetylcholin enthält eine Estergruppe und eine quartäre Ammoniumgruppe. Eine Esterase spaltet (hydrolysiert) den Ester. Aus Acetylcholin entstehen Essigsäure und Cholin.
18. Primäres Amin, zwei Amidgruppe (davon eine im Ring als β-Lactam) Thioether, Carboxylgruppe, Heterocyclus (nicht aromatisch), Phenylrest.
    Zeichen Sie das Molekül ab (☞ Kap. 16.2.6) und markieren Sie die funktionellen Gruppen in der Formel.
19. Wenn ein Antibiotikum (z.B. Penicillin G) auf bestimmte pathogene Bakterien (= Krankheitserreger), gegen die es anfangs wirkte, nach einiger Zeit nicht mehr wirkt, dann sind die Bakterien gegen das Antibiotikum resistent geworden. Inzwischen gibt es sog. multiresistente Bakterien, deren Ausbreitung in einem Patienten durch kein gängiges Antibiotikum mehr beherrscht werden kann. Diese Entwicklung ist für alle Patienten, insbesondere in Altersheimen und Kliniken, lebensbedrohend.

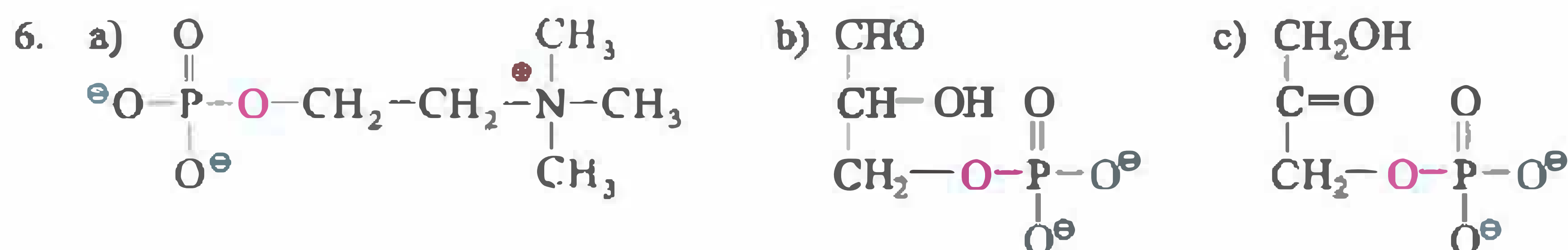
Kapitel 17

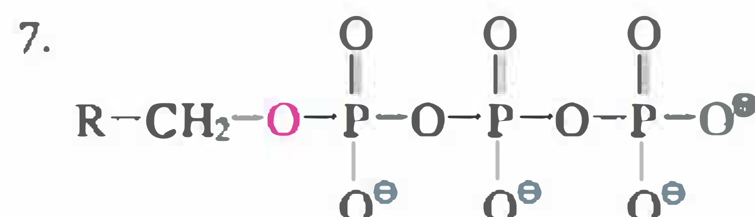
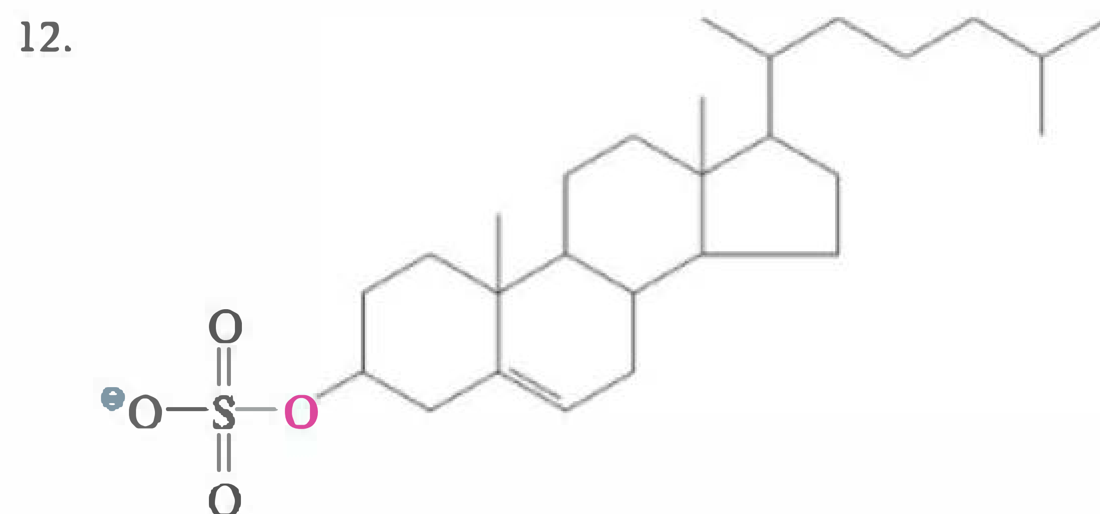
1. Gar nichts. Phosgen ($COCl_2$) enthält keinen Phosphor.
2. a) b)



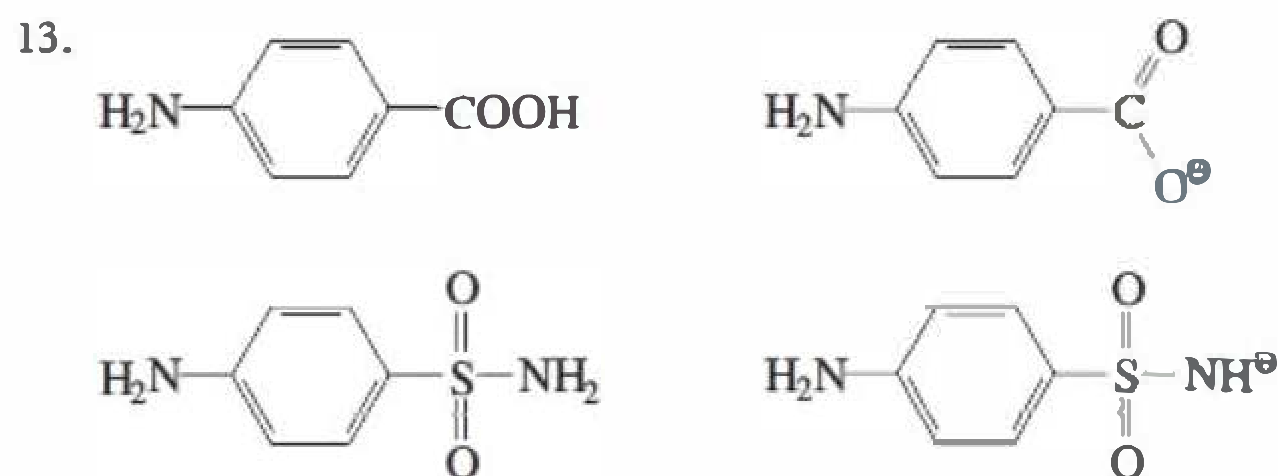
3.



4. Weil die freien Elektronenpaare an den N-Atomen des Harnstoffs in eine Mesomerie mit der Carbonylgruppe einbezogen sind und deshalb in wässriger Lösung für die Anlagerung eines Protons nicht zur Verfügung stehen, anders z. B. als im Ammoniak.
5. Bausteine: Phosphorsäurediester, Carbonsäureester, Cholin mit der quartären Ammoniumgruppe, Glycerin. Phospholipide sind amphiphil (amphipathisch), weil sie hydrophobe Kohlenwasserstoffketten und einen hydrophilen Cholinphosphatrest enthalten.
6. 

7. 
8. Die negativen Ladungen am Phosphatrest schützen vor einer schnellen, nicht enzymatischen Hydrolyse. Das Dipolmolekül Wasser müsste mit dem negativ polarisierten O-Atom die negative Ladungswolke im Umfeld der Phosphatreste durchdringen. Gleichsinnige Ladungen stoßen sich jedoch ab.
9. Im PEP liegt ein Phosphoenolester vor. Nach der Hydrolyse geht die freigesetzte Enolform des Pyruvats sofort in die energieärmere Ketoform über, dadurch wird ein zusätzlicher Energiegewinn erzielt.
10. Beim Angriff eines Nucleophils (z. B. Wasser) auf das Carbonyl-C-Atom des Thioesters wird Coenzym A als Thiolat abgespalten. Thiolate sind gute Abgangsgruppen, weil das Schwefelatom die negative Ladung sehr gut stabilisiert.
11. Die Reaktion ist exergon, weil der Essigsäureester im Acetylcholin energieärmer ist als der Essigsäurethioester im Acetyl-CoA.
12. 

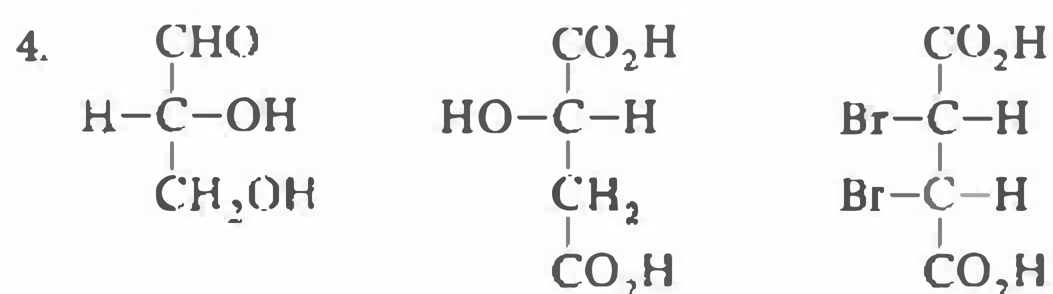
Die Verbindung ist amphiphil und löst sich deutlich besser in Wasser als Cholesterin.

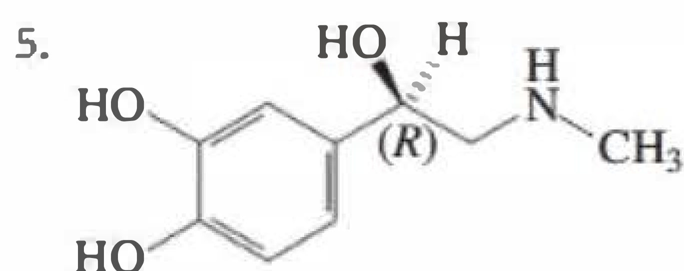
13. 

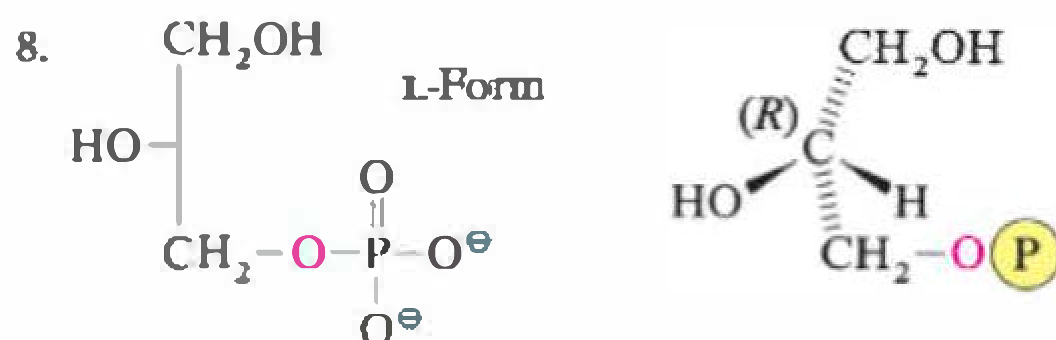
Die Strukturen sind sehr ähnlich, Sulfonamide sind Antimetaboliten der *p*-Aminobenzoesäure bei der Folsäure-Biosynthese.

14. Etwa 1 g. Die Hauptmenge befindet sich in der Knochensubstanz (als Calciumphosphat).
15. $H_3C{-}O{-}NO_2$ (Methylnitrat), $H_3C{-}NO_2$ (Nitromethan).

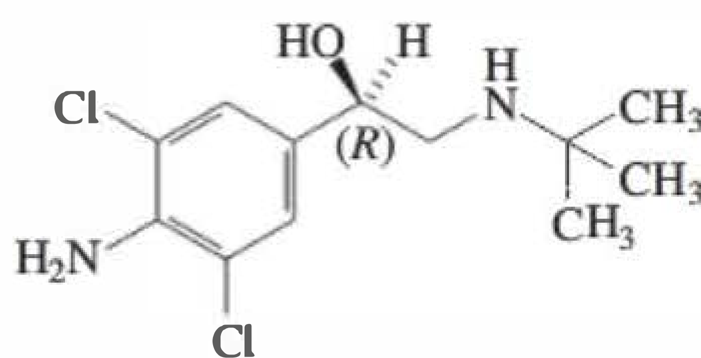
Kapitel 18

1. Schuh, Messer, Schöpfkelle mit Ausfluss, Gewindeschraube, Schiffspropeller, Dosenöffner, Auto.
2. Ebenfalls 127 g/L, weil Enantiomere gleiche physikalische Eigenschaften haben mit Ausnahme der spezifischen Drehung.
3. a) L bzw. *S*; b) D bzw. *S*; c) D bzw. *R*; d) L bzw. *S*.
4. 

5. 

6. Frage 1: Ja. Frage 2: C-3 ist (*R*)-konfiguriert. Frage 3: Ja, C-2 und C-4 sind prochiral.
7. Alle.
8. 

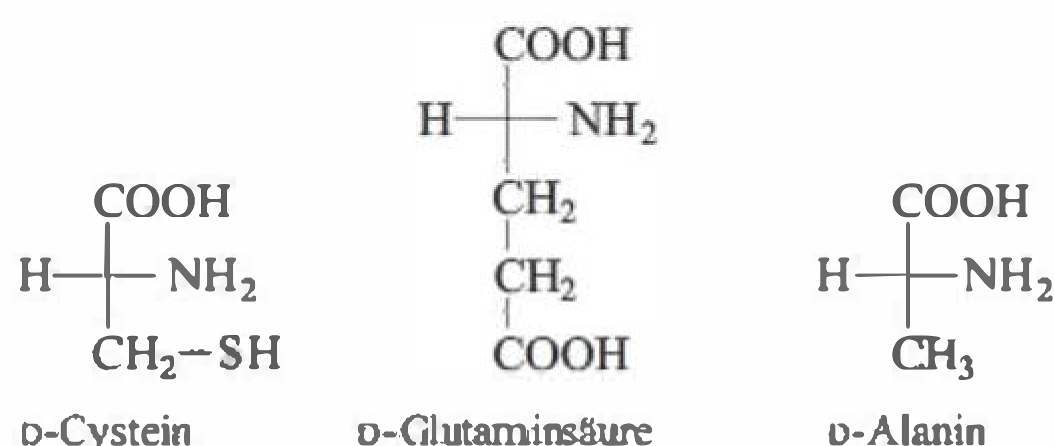
9. Die Reaktion verläuft stereoselektiv, genauer gesagt: enantioselektiv.
10. Nein, weil das Racemat der Milchsäure entsteht. Die Reaktion verläuft nicht stereoselektiv, weil das Reduktionsmittel achiral ist.
11. Sie sollten das Racemat nicht nehmen, weil nur eines der Enantiomeren die gewünschte Wirkung hat. Der Antipode zum Wirkstoff könnte Nebenwirkungen haben und die Leber durch den Abbau unnötig belasteten.
12. Morphin enthält 5 Chiralitätszentren. Die Formel gibt die Konstitution, Konfiguration und Konformation an.
13. Primäres Amin, sekundäres Amin, sekundärer Alkohol, Halogenaromat.



14. $2^5 = 32$. Bei der Biosynthese in der Pflanze sind bei der Generierung der Chiralitätszentren Enzyme beteiligt. Die Biosynthese verläuft stereokontrolliert.
15. **Richtig:** 15.1, 15.2, 15.3, 15.5, 15.8, 15.11, 15.12, 15.13; **falsch:** 15.4, 15.6, 15.7, 15.9, 15.10, 15.14.

Kapitel 19.1

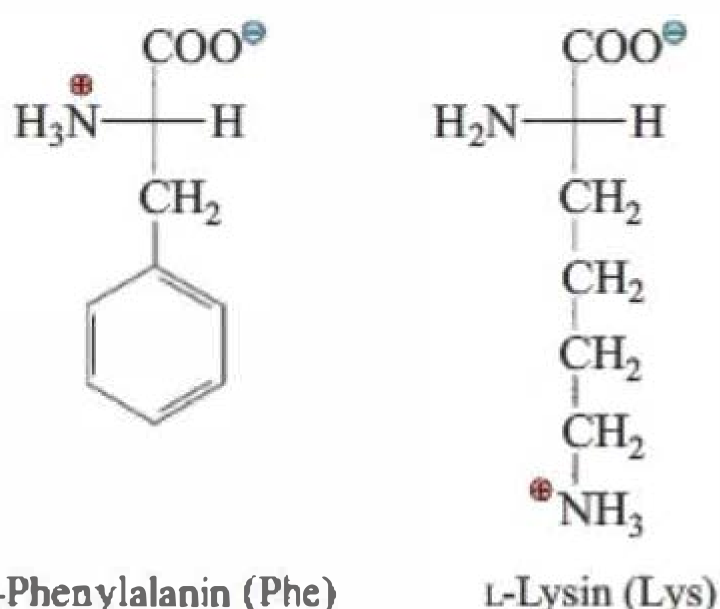
1.



D-Cystein D-Glutaminsäure D-Alanin

2. Nein, das α-C-Atom trägt zwei H-Atome und damit im Gegensatz zu allen anderen α-Aminosäuren nur drei verschiedene Substituenten. Das α-C-Atom des Glycins ist kein Chiralitätszentrum.

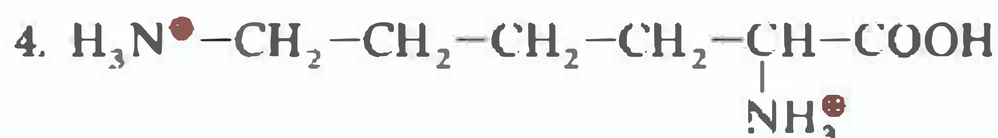
3.



L-Phenylalanin (Phe) L-Lysin (Lys)

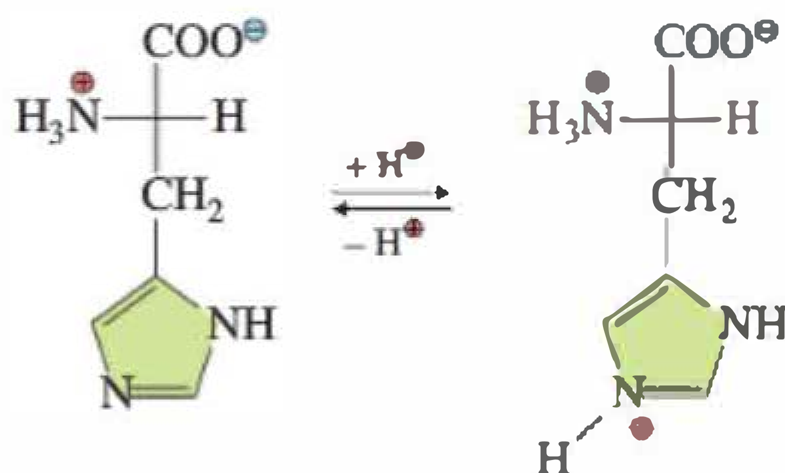
Abgebildet ist jeweils das Zwitterion in der Fischer-Projektion. Beim Lysin ist die α-$NH_3^{\oplus}$-Gruppe acider ($pK_{a2} = 8{,}9$) als die endständige ($pK_{a3} = 10{,}5$), so dass letztere bei pH_I überwiegend die positive Ladung trägt.

4.



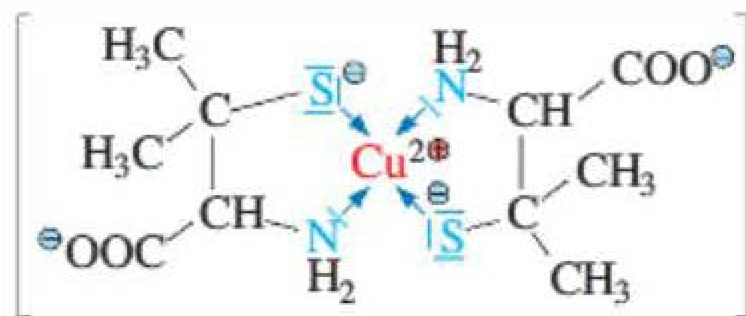
In 1 M Salzsäure (pH = 0) liegt die COOH-Gruppe vor und beide Aminogruppen sind vollständig protoniert, so dass das Molekül zweifach positiv geladen ist.

5. Die der Aminogruppe benachbarte Carboxylgruppe ist acider ($pK_{a1} = 2{,}1$). Wenn die Aminogruppe protoniert ist, wird ein negativer induktiver Effekt auf die benachbarte Carboxylgruppe wirksam, der die Abspaltung eines Protons begünstigt. Die zweite Carboxylgruppe ($pK_{a2} = 4{,}3$) wird erst später deprotoniert.
6. Glutamin (Abkürzung Gln, Q) gehört zu den neutralen Aminosäuren. Der isoelektrische Punkt (pH_I) liegt bei 5,65; Aminosäuren mit pH_I im Bereich von etwa 5,5 bis etwa 6,5 zählt man in der Regel zu den neutralen Aminosäuren.
7. Das N-Atom im Heterocyclus Imidazol, das kein H-Atom trägt, ist schwach basisch und kann ein Proton anlagern. Durch diese zweite basische Gruppe im Molekül verschiebt sich der isoelektrische Punkt im Vergleich zum Alanin ins Basische auf $pH_I = 7{,}6$.



8. Bei pH = 6 ist Glutaminsäure (Abkürzung Glu, E) zweifach deprotoniert ($pH_I = 3{,}2$) und wandert als Anion zur Anode (Plus-Pol), Alanin (Ala, A, $pH_I = 6$) bleibt am Startpunkt zurück, da es bei pH = 6 als Zwitterion vorliegt und nicht wandert.

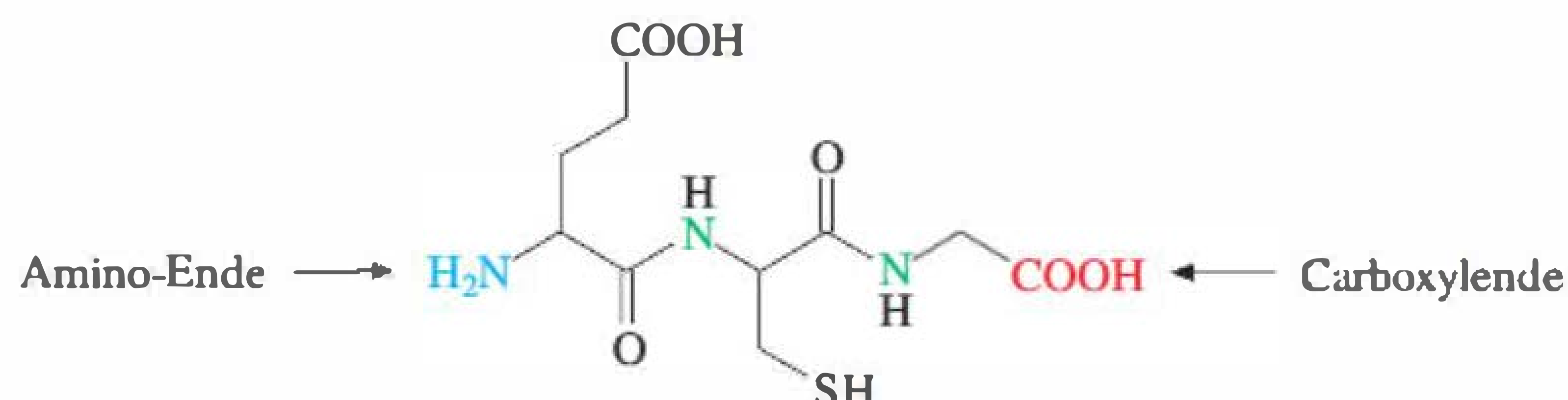
9. Nein, denn es gibt für jede Aminosäure, jedes Peptid oder jedes Protein nur einen pH-Wert, an dem sich positive und negative Ladungen im Molekül genau ausgleichen.
10. Cysteamin ($HS{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$) entsteht durch Decarboxylierung von Cystein. Es wird über die Aminogruppe an eine Carboxylgruppe als Säureamid gebunden. Die SH-Gruppe steht am Ende einer Kette (Pantethein-Arm), sie aktiviert Carbonsäuren als Thioester, z. B. als Acetyl-CoA oder Malonyl-CoA für die Fettsäurebiosynthese.
11. Penicillamin enthält nur ein Chiralitätszentrum, es ist das α-C-Atom. Abgebildet ist D-Penicillamin.
12. Chelatkomplex von Penicillamin mit Cu^{2+}:



Wegen der größeren Ähnlichkeit der L-Form zu den physiologisch vorkommenden L-Aminosäuren kommt es zu Störungen im Aminosäure-Stoffwechsel, weil die Enzyme auf L-Aminosäuren spezialisiert sind.
13. Im Pyrrolysin (Abkürzung Pyl, O) ist ein Lysin-Baustein mit einer Pyrrolin-5-carbonsäure über eine Säureamid-Bindung verknüpft. Pyrrolysin enthält drei Chiralitätszentren.
Zusatzinformation: Man sieht Pyrrolysin deshalb als 22. proteinogene Aminosäure an, weil es eine eigene Pyrrolysyl-tRNA Synthethase gibt.

Kapitel 19.2

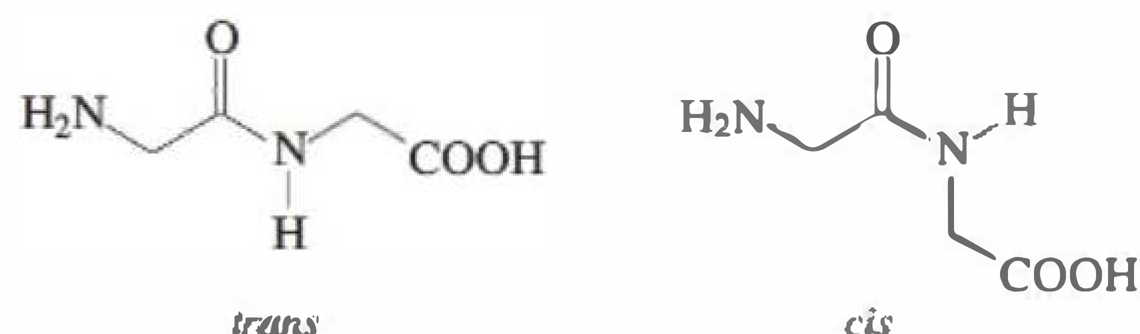
1. Strukturformel von H • Glu • Cys • Gly • OH:



Das Tripeptid Gluthation (☞ Kap. 19.2.1) besteht auch aus den Aminosäuren Glutaminsäure, Cystein und Glycin. Die Glutaminsäure hängt jedoch nicht mit der α-Carboxylgruppe an der Aminogruppe des Cysteins, sondern mit der γ-Carboxylgruppe (H • γGlu • Cys • Gly • OH).
2. Ja, denn auch für Peptide kann man ein Zwitterion formulieren, das nach außen hin elektrisch neutral ist.
3. 4! = 24 (4! bedeutet 4 Fakultät, d. h. 1 • 2 • 3 • 4 = 24 verschiedenen Möglichkeiten bei vier verschiedenen Bausteinen).
Ein weiteres Konstitutionsisomer ist z. B. H • Gly • Ala • Ser • Cys • OH.
4. Damit bei zwei verschiedenen Aminosäuren jeweils nur eine der verfügbaren Carboxylgruppen (die gewünschte) mit nur einer der verfügbaren Aminogruppen reagiert und so im einfachsten Fall ein Dipeptid mit definierter Sequenz entsteht.
5. Sie bilden in einer Säue-Base-Reaktion ein Ammoniumsalz, aber keine Säureamidbindung. Für die Bildung eines Säureamids benötigt man ein aktiviertes Carbonsäure-Derivat (z. B. ein Säurechlorid), das von der Aminogruppe nucleophil angegriffen werden kann.
6. Die vollständige Hydrolyse eines Hexapeptids benötigt fünf Moleküle Wasser. Für die Totalhydrolyse des gegebenen Heptapeptids sind sechs Moleküle Wasser erforderlich.

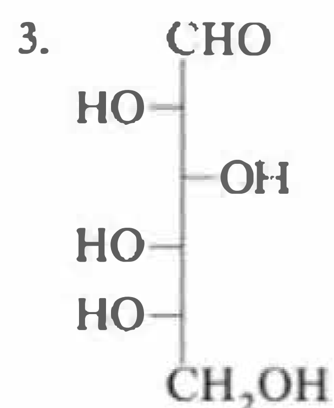

H • Glu • Cys • Ala • Ala • Ser • Gly • Phe • OH + 6 H_2O ⟶
Glu + Cys + 2 Ala + Ser + Gly + Phe

7. Durch Ionenaustauscher-Chromatographie: Als stationäre Phase dient ein Kationenaustauscher-Harz, verwendet wird ein Laufmittel, dessen pH-Wert sich kontinuierlich ändert (pH-Gradient).
   Zusatzinformation: Heute wird für diesen Zweck auch die moderne Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (HPLC) eingesetzt: Aminosäurehydrolysate werden nach chemischer Derivatisierung getrennt und identifiziert.
8. Bestimmung der Reihenfolge der Aminosäuren (Primärstruktur, Sequenz) in einem Peptid.
9. Mit den Angaben in der Aufgabe lässt sich die Sequenz des Tripeptids nicht ableiten, es gibt 3! = 6 Möglichkeiten.
   Beispiele: H • Ala • Gly • Lys • OH, H • Ala • Lys • Gly • OH.
10. Durch Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Kette (α-Helix) oder zwischen benachbarten Ketten (Faltblattstruktur).
11. Ca. 20 kJ/mol. Vergleicht man diesen Wert mit der C–H-Bindungsenergie im Methan CH_4 von 413 kJ/mol, so kann man sich merken, dass eine Wasserstoffbrückenbindungen ca. 20-mal schwächer ist als eine kovalente Bindung.
12. Die CO–N-Bindung der Peptide hat anteilig Doppelbindungscharakter, es existieren *cis/trans*-Isomere



13. Kovalente Wechselwirkungen: Disulfidbrücken.
    Nicht-kovalente Wechselwirkungen: hydrophobe Wechselwirkung, elektrostatische Anziehung gegensinnig geladener Gruppen.
    Die Primärstruktur (Sequenz) eines Polypeptids bestimmt zugleich dessen Raumstruktur. Wie dies zusammenhängt, ist Gegenstand aktueller Forschung.
14. SDS-Gele (engl.: *sodium dodecylsulfate*) nutzt man bei der Elektrophorese von Proteinen zur Auftrennung entsprechend ihrer Molmassen. Die Eigenladung der Proteine hat durch Nutzung des SDS-Detergenz keinen Einfluss auf die Trenneigenschaften, die Proteine sind dann alle nur noch stark negativ geladen. Man nutzt dies u. a. zur Molmassenbestimmung im Vergleich mit Referenzproteinen, deren Molmasse bekannt ist.
    PAGE (engl.: *polyacrylamid gel electrophoresis*) dient der Trennung von Biomolekülen im elektrischen Feld.
15. Ja, jedes Protein hat einen isoelektrischen Punkt. Denn es enthält in den Seitenketten basische und saure Gruppen, die Ladungsträger sind und in Abhängigkeit vom pH-Wert in der Umgebung das Protein als Kation, als Anion oder bei pH_I neutral erscheinen lassen.
16. Nein, man kann weder von der Größe eines Proteins noch von der Art der beteiligten Aminosäuren auf seine katalytischen Eigenschaften schließen.
17. Irreversibel ist eine Protein-Denaturierung in der Regel, wenn sie durch Erhitzen, Säurefällung (z. B. Salpetersäure), Schwermetallfällung oder Reaktionen mit SH-Gruppen zustande kommt. Reversibel ist häufig das Ausfällen mit Ammoniumsulfat (aussalzen).
18. Durch Einsatz eines milden Reduktionsmittels zur Trennung der Disulfidbrücken, die die beiden Ketten zusammenhalten.
19. Nein. Durch die Proteasen im Verdauungstrakt wird es rasch abgebaut und erreicht den Wirkort nicht. Die moderne Wirkstoff-Forschung versucht durch eine innovative Insulin-Formulierung mithilfe von Nanopartikeln eine orale Anwendbarkeit zu ermöglichen.

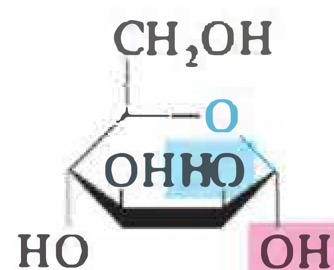
Kapitel 20.2

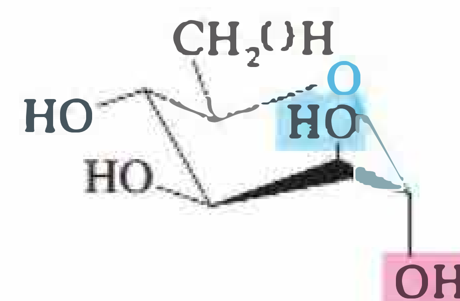
1. Vergleichen Sie die von Ihnen gezeichneten Formeln mit denen im Text (☞ Kap. 20.2.6 und 20.2.7).
2. In der Sesselform-Schreibweise wird deutlich, dass alle Substituenten am Ring äquatorial (*e*) stehen. Von allen Hexopyranosen ist dies die energieärmste Anordnung.
3. 

> **!** Bei Verbindungen mit mehreren Chiralitätszentren erhält man das Enantiomere nur, wenn alle Zentren gespiegelt werden.

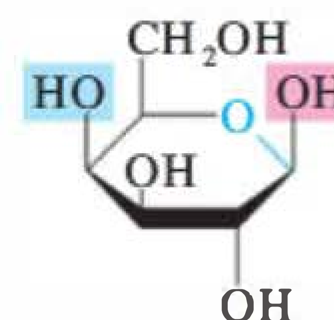
4. Nein. D-Mannose und D-Galactose sind Stereoisomere mit mehreren Chiralitätszentren, die sich in ihrer Konfiguration an zwei C-Atomen (C-2 und C-4) unterscheiden. Epimere unterscheiden sich definitionsgemäß nur an einem von mehreren Chiralitätszentren.
5. Ja, sie unterscheiden sich nur in der Konfiguration am anomeren Zentrum (in unserem Beispiel C-1), das typischerweise zu einem Halbacetal gehört.
6. Wie alle cyclischen Halbacetale reduzieren sie Fehling-Lösung.

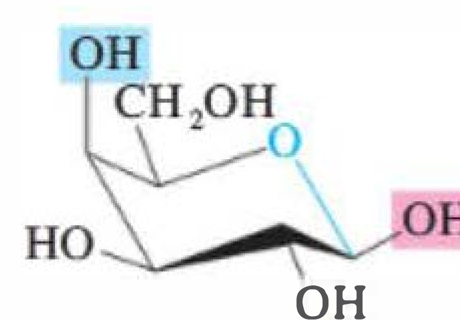
α-D-Mannopyranose:



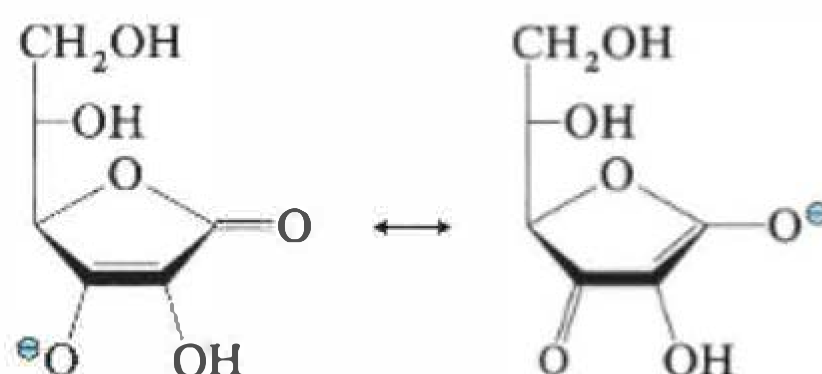


β-D-Galactopyranose:

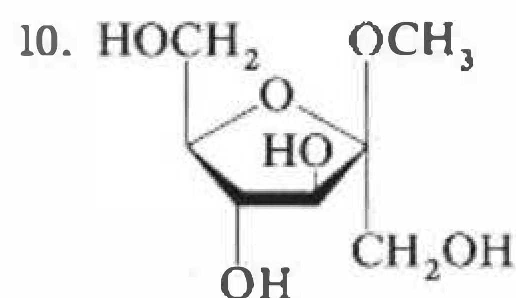




7. Vitamin C (= Ascorbinsäure) wird leicht zu Dehydroascorbinsäure oxidiert (☞ Kap. 20.2.8). Verantwortlich dafür ist die Endiol-Struktur.
8. Ja, es gibt Mesomerie-Stabilisierung des Anions.

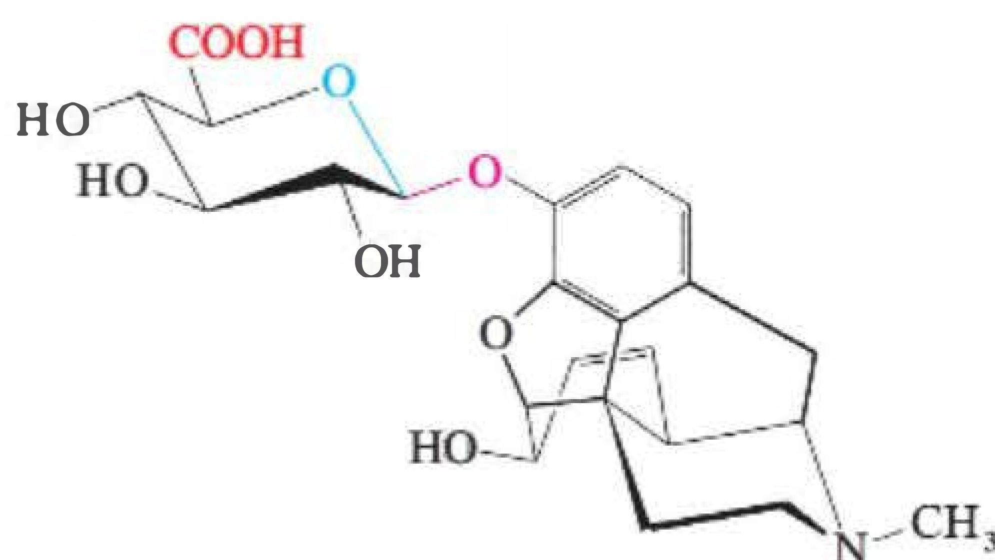


9. Glykoside lassen sich bereits mit verdünnter wässriger Mineralsäure (z. B. H_2SO_4) spalten, Ether erfordern wesentlich schärfere Bedingungen (konz. Mineralsäuren, Erhitzen).

10. 

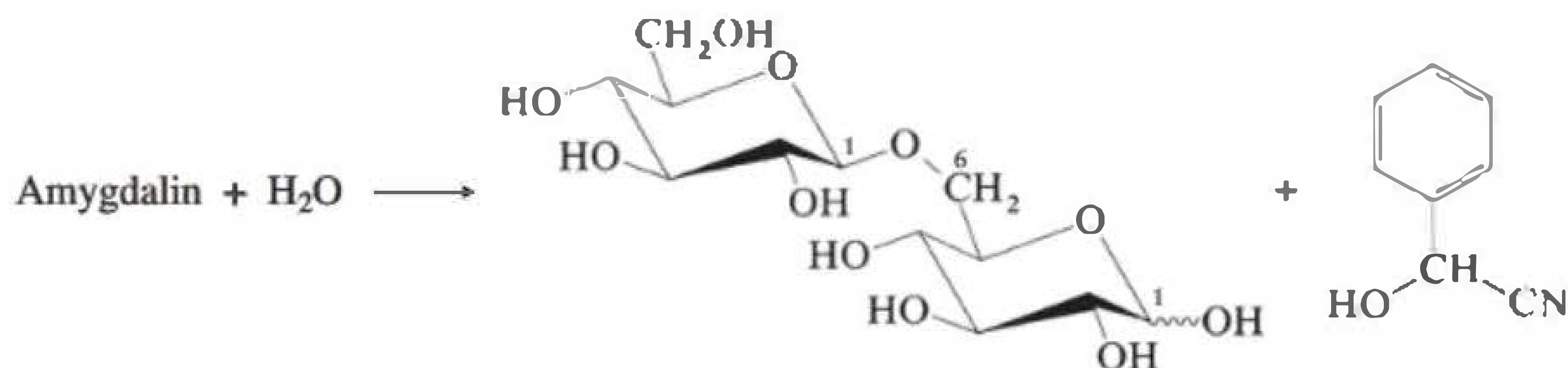
Methyl-β-D-fructofuranosid

Als Acetal reagiert es im Gegensatz zu cyclischen Halbacetalen nicht mit Tollens-Reagens.
11. Bei der Reduktion entsteht aus der Ketogruppe ein sekundärer Alkohol, dessen C-Atom im Fall der D-Fructose chiral ist. Für dieses neue Chiralitätszentrum gibt es zwei Möglichkeiten (D oder L). Da drei der Chiralitätszentren festliegen, entstehen bei der Reduktion Diastereomere, und zwar D-Glucitol und D-Mannitol im Gemisch (Formeln ☞ Kap. 20.2.5).
12. Beispielsweise die Alkoholgruppe mit Glucose glykosylieren, d. h. ein Konjugat herstellen.
13. Der Desoxyzucker wird im Sauren leicht abgespalten (☞ Kap. 20.2.9), Adriamycin wird dadurch unwirksam.
14. Wasserlösliche Konjugate von Alkoholen/Phenolen mit Glucuronsäure. Glucuronide werden besser über die Nieren ausgeschieden.



Kapitel 20.3

1. Lactose (Milchzucker, β-D-Galactosyl-(1→4)-D-glucosepyranose) reduziert Fehling-Lösung, Saccharose (Rohrzucker, α-D-Glucopyranosyl-(1→2)-β-D-fructofuranosid) hingegen nicht.
2. Ja, die anomere OH-Gruppe an C-1 kann die α- oder die β-Stellung einnehmen.
3. Maltose und Cellobiose sind Diastereomere. Sie sind nicht Bild und Spiegelbild.
4. Amygdalin enthält zwei Moleküle β-D-Glucose als Bausteine, deren Verknüpfung ist β-Glc(1→6)Glc. (Das 1,6-verknüpfte Disaccharid der Glucose ist mit Cyanhydrin verknüpft, das durch Addition von Blausäure (HCN) an Benzaldehyd entsteht.)



5. Es entstehen D-Fructose und D-Glucose zu gleichen Teilen.
6. Insgesamt 20, wenn Sie α/β-D-Glucopyranosyl-D-glucopyranose und α/β-D-Glucofuranosyl-D-glucopyranose berücksichtigen. Wenn Sie auf der Halbacetalseite zusätzlich noch α/β und die möglichen Furanosen mit α/β hinzunehmen, sind es wesentlich mehr.
Die Überlegung in dieser Aufgabe soll Ihnen zeigen, dass man mit wenigen Monosacchariden eine große Vielfalt verschiedener Moleküle gewinnen kann. Diese Vielfalt ist die Basis für die immunologische Erkennung.

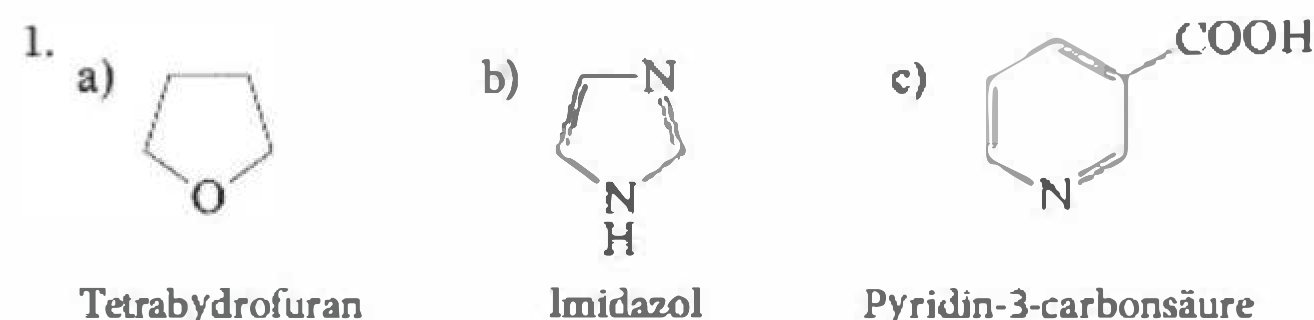
7. Das Enzym Lactase, das die Lactose der Milch in D-Glucose und D-Galactose spaltet, ist bei den Dänen im Säuglings- und Erwachsenenalter verfügbar, weil Milch zu den ständigen Nahrungsmitteln gehört. Bei den Thailändern fehlt dieses Enzym im Erwachsenenalter; Milch ist dort seit Jahrhunderten keine bevorzugte Nahrungsquelle. Die Lactoseintoleranz kann vermieden werden durch eine Vorverdauung der Milch mit β-Galactosidasen.
8. Im ersten Lebensjahr wird die Gehirnsubstanz rasch vermehrt und ausgeformt. Dafür ist ein reiches Angebot an D-Galactose, die neben D-Glucose in der Lactose enthalten ist, sehr hilfreich, denn D-Galactose ist ein wichtiger Baustein der Gehirnsubstanz.
9. Die Aufnahme von D-Fructose erfolgt im Darmlumen über ein Transportsystem (GLUT5), das nicht insulinabhängig ist. D-Glucose wird an vielen anderen Stellen, z. B. in der Muskulatur oder den Fettzellen, mit Hilfe des insulinabhängigen GLUT4 aufgenommen. Die Resorption von Fructose erfolgt langsam, so dass ein rascher Energiebedarf z.B. im Muskel nicht befriedigt werden kann. Da überschüssige Fructose im Darmtrakt zu Gärprozessen mit unangenehmen Nebenwirkungen führt, wird in aktuellen Diätplänen für Diabetiker von Fructose als Zuckerersatzstoff abgeraten.

Kapitel 20.4

1. Bei der enzymatischen Hydrolyse von Stärke entstehen Maltose [α-Glc(1→4)Glc] und Isomaltose [α-Glc(1→6)Glc].
2. Chitin enthält nur eine Sorte Bausteine: *N*-Acetyl-D-glucosamin in [β-(1→4)] glykosidischer Bindung. Chitin ist ein Homoglykan.
3. Stärke und Glykogen enthalten nur einen Baustein (D-Glucose), Polypeptide bis zu 21 verschiedene Bausteine (proteinogene Aminosäuren). Die Kette von Stärke und Glykogen ist verzweigt, Polypeptide sind linear und unverzweigt. Polypeptide enthalten neben den Elementen C, H und O außerdem noch Stickstoff und Schwefel.
4. Bei starker Muskelanspannung wird rasch Energie (ATP) benötigt, die durch den Abbau von Glucose (Glykolyse, oxidative Phosphorylierung) gewonnen wird. Diese rasche Glucosefreisetzung direkt vor Ort im Muskel ist in Abhängigkeit vom Glykogenvorrat jedoch begrenzt. Danach muss Glucose aus der Leber nachgeliefert werden.
5. N-Acetylgruppen lassen sicb chemisch mit Natronlauge abspalten. Es entstehen Natriumacetat und ein Polymer, an dem sich partiell freie Aminogruppen befinden. Enzymatisch gelingt die Hydrolyse mit einer Chitin-Deacetylase. Beide Verfahren verlaufen nicht quantitativ, was auch nicht erwünscht ist, weil die Eigenschaften des Chitosans vom Grad der Deacetylierung abhängen.
6. Die Enzyme im Verdauungstrakt des Menschen können nur α-glykosidische Bindungen spalten. Man spricht von α-Glucosidasen, die z.B. Stärke und Saccharose hydrolysieren. Diese Enzyme arbeiten streng stereoselektiv, sie haben keinen Zugang zu β-glykosidischen Bindungen. Bakterien hingegen verfügen auch über β-Glucosidasen (Cellulasen) und können mit deren Hilfe Cellulose abbauen.
7. Richtig: 7.1, 7.2, 7.3, 7.6, 7.7, 7.10, 7.12, 7.13, 7.14, 7.15; falsch: 7.4, 7.5, 7.8, 7.9, 7.11, 7.16, 7.17.

Kapitel 21

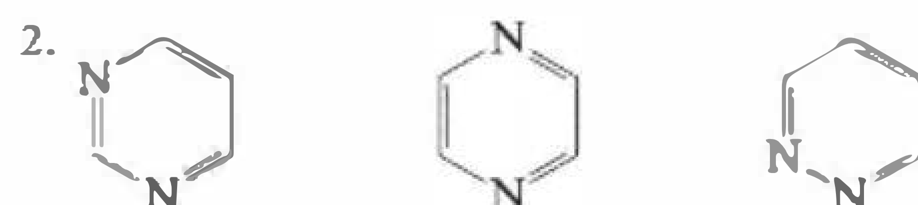
1\.

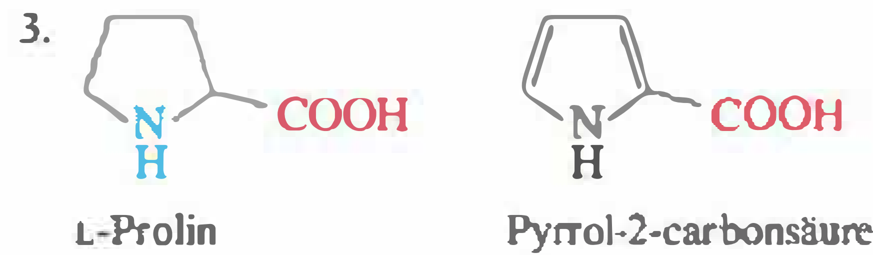


Tetrabydrofuran — Imidazol — Pyridin-3-carbonsäure

Imidazol und Pyridin sind aromatische Heterocyclen.

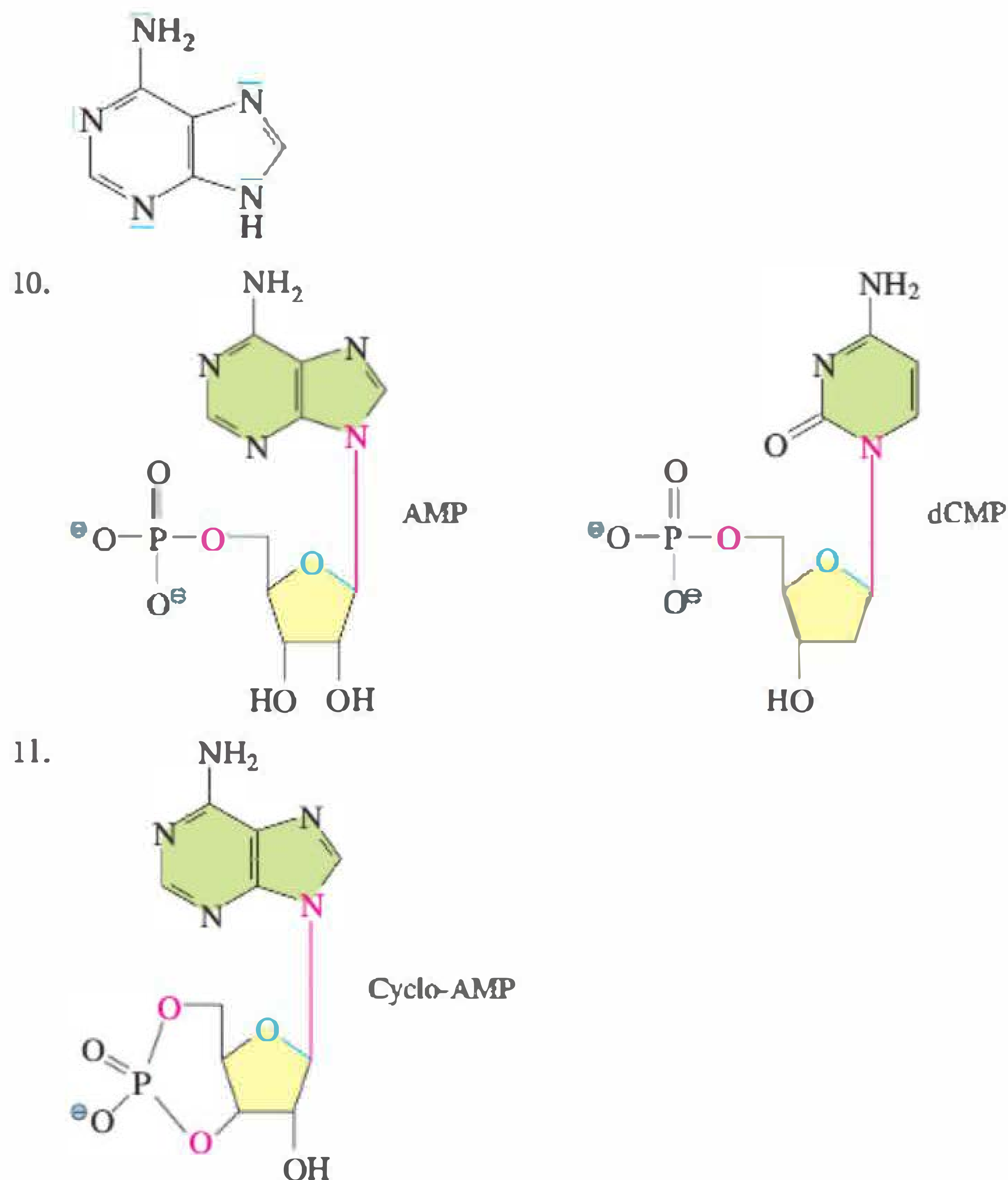
2\.



3. 

Prolin ist eine neutrale proteinogene Aminosäure mit einem isoelektrischen Punkt ($pH_I = 6{,}3$). Pyrrol-2-carbonsäure ist eine typische Carbonsäure, weil das N-Atom im Pyrrolring nur sehr schwach basisch ist. Der Heterocyclus im Prolin ist aliphatisch, der in der Pyrrol-2-carbonsäure aromatisch.

4. Prolin trägt nur ein H-Atom am Stickstoff. In einem Peptid mit einem Prolin in der Kette steht am Stickstoffatom des Prolins kein H-Atom mehr. Zur Stabilisierung einer α-Helix werden jedoch die NH-Gruppen für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen benötigt.
5. Pyridin ist die stärkere Base, weil das freie Elektronenpaar am Stickstoff nicht an der Mesomerie des aromatischen Heterocyclus beteiligt ist.
6. Sechs.
7. Je einen Pyridin- und Pyrrolidinring.
8. Eisen als Zentralion im Cytochrom c vermittelt den Elektronentransport und wechselt dabei seine Wertigkeit zwischen $Fe^{2\oplus}$ und $Fe^{3\oplus}$ ($Fe^{3\oplus} + e^{\ominus} \longrightarrow Fe^{2\oplus}$). Kohlenmonoxid inhibiert Cytochrom c nicht, die Verhältnisse sind hier anders als beim Hämoglobin.
9. $C_5H_5N_5$, jedes N-Atom trägt ein freies Elektronenpaar.



Cyclo-AMP (cAMP) ist ein intrazelluläres Signalmolekül. Seine Bildung aus ATP wird durch Aktivierung von G-Protein-gekoppelten Rezeptoren ermöglicht, cAMP ist ein sog. *„second messenger"*. Es sorgt u. a. für die Bereitstellung von Glucose aus internen Speichern.

12. 2-Desoxyribose bewirkt eine höhere Stabilität des Zucker-Phosphat-Rückgrats der DNA. DNA wird nicht von Ribonucleasen angegriffen, die RNA in den Zellen fortlaufend abbauen. Die DNA als Träger der genetischen Information wird so besser vor einem ungewollten Abbau geschützt.
13. Pyridin-3-carbonsäureamid, zwei β-D-Ribofuranosid-Bausteine (*N*-glykosidische Bindung), Phosphorsäureanhydrid, zwei Phosphorsäureester-Bindungen, Adenin.

Kapitel 22

1. Biokompatibel, formbeständig, nicht abbaubar (bio-inert).
2. Reines Eisen rostet vollständig in Gegenwart von Sauerstoff, hat also keine der unter Lösung 1 genannten Eigenschaften. Erst in der Legierung als Edelstahl erfüllt es die Bedingungen.
3. Die Oberfläche des Titans wird durch Sauerstoff passiviert und ist dadurch vor weiteren Veränderungen geschützt.
4. Nachdem in der Unfallklinik Ort, Art und Umfang des Bruches durch Röntgenaufnahmen bestimmt wurden, wird eine Operation mit dem Ziel der Osteosynthese unvermeidlich sein. Die verwendeten Metall- oder Polymerplatten müssen ggf. nach einigen Monaten wieder entfernt werden.
5. Überprüfen Sie Ihre Antwort in Tabelle 22/2.
6. $-[CH_2-CH(Cl)]_n-$ PVC; $-[O-CH_2-CH_2]_n-OH$ Polyethylenglycol

7. Polymere variieren in ihrer Konsistenz von weich bis sehr hart und sind leichter zu bearbeiten (Fäden, Schläuche, Platten usw.). Außerdem können sie Wasser (Hydrogele) oder Wirkstoffe aufnehmen und wieder abgeben.
8. Die Hauptkette muss hydrophob sein. Durch Seitenketten oder eine geeignete Vernetzung kommen hydrophile Gruppen dazu, die Wasser anlagern.
9. Chitosan kann Wasser einlagern und ein Austrocknen der Wunde verhindern. Außerdem schützt es vor Infektionen und ist biologisch abbaubar. Celluloseauflagen verkleben leicht mit der Wunde.
10. Ein Polymer ist resorbierbar, wenn es durch die Enzyme des Körpers zu verwertbaren Bausteinen abgebaut wird. Dies ist bei einigen Polyestern der Fall (Tab. 22/3).

Kapitel 23

1. Farbstoffe sind Verbindungen, die sichtbares Licht bei bestimmten Wellenlängen absorbieren. Sie enthalten meist konjugierte Doppelbindungen, Aromaten und/oder aromatische Heterocyclen. Beispiele sind Indigo, Methylenblau, Hämoglobin oder Chlorophyll.
2. Mithilfe des Lambert-Beer-Gesetzes: Sie bestimmen die Extinktion E der Lösung, die sich in einer Küvette ($d = 1$ cm) befindet, im Photometer bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums, schlagen den molaren Absorptionskoeffizienten ε in der Literatur nach und rechnen die Konzentration c (mol/L) aus.
3. NADH absorbiert bei $\lambda = 340$ nm, NAD$^{\oplus}$ nicht.
4. Markiert sind die Valenzschwingungen der Carbonylgruppen der Säure und des Esters. Aufgrund ihres unterschiedlichen Substitutionsmusters absorbieren die CO-Gruppen bei unterschiedlichen Wellenlängen. Im Fingerprint-Bereich sieht man verschiedenste Schwingungsbaden, die charakteristisch für das Molekül als Ganzes sind.
5. Die Wellenzahl ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}) ist der Kehrwert der Wellenlänge (in cm). Beispiel: Absorption bei einer Wellenlänge von z.B. 10^4 nm (Abb. 22/1): 10^4 nm = 10^1 µm = 10^{-2} mm = 10^{-3} cm. Der Kehrwert der Wellenlänge beträgt $1/10^{-3} = 10^3$ cm^{-1} = 1000 cm^{-1}.
6. Das Kohlenstoffisotop ^{12}C hat keinen Kernspin.
7. a) ^1H-NMR: ein Signal für die äquivalenten Methylgruppen. ^{13}C-NMR: zwei Signale, eines für die Methylgruppen, eines für die CO-Gruppe.

b) ^1H-NMR: 4 Signale; ^{13}C-NMR: 3 Signale.
c) ^1H-NMR: 6 Signale (4 verschiedene Aromat-H, 1 OH, 1 CH_3); ^{13}C-NMR: 9 Signale (6 verschiedenen Aromat-C, 1 CO der Säure, 1 CO des Esters, 1 CH_3).

8. Protonenreiche Gewebe (wasserhaltig, lipidbaltig) geben starke Signale (helles Bild), protonenarme Gewebe (z.B. Knochen) schwache Signale (dunkles Bild).
9. MRT: ☛ Lösung zu Aufgabe 8.
CT: Gewebe mit hoher Elektronendichte (Fett, Wasser, Knochen) erscheint im Bild weiß, Gewebe mit geringer Elektronendichte (z. B. Luft) erscheint dunkel.
MRT und CT ergänzen sich sehr gut und auch Grauabstufungen in den Bildern sind informativ für eine sichere Diagnose.
10. Es werden zwar hohe Magnetfelder, aber energiearme Radiowellen (MRT) und keine energiereichen Röntgenstrahlen (CT) verwendet.
11. Die Röntgenstrukturanalyse liefert Informationen über die Anordnung von Atomen eines Moleküls im Kristall (Bestimmung von Bindungslängen und -winkeln). Die Probe muss kristallin als sog. Einkristall vorliegen.
12. Aufgezeichnet wird derjenige Teil der Strahlung, der den Körper ohne Wechselwirkung oder Streuung passiert hat. Je nach ihrer Elektronendichte lassen sich die verschiedenen Gewebearten anhand der Helligkeitsabstufungen im Röntgenbild unterscheiden (☛ Lösung zu Aufgabe 9).
13. Die Signale basieren auf Ionen, die aus der Probesubstanz direkt oder nach Fragmentierung hervorgehen.
14. Elektronenstoß-Ionisation (EI), chemische Ionisation (CI), MALDI, Elektrospray-Ionisation (ESI). MALDI und ESI eignen sich besonders für die Vermessung von Proteinen.
15. UV: 15.1, 15.5, 15.6, 15.7, 15.9, 15.11, 15.13, 15.17, 15.18, 15.19; IR: 15.3, 15.6, 15.7, 15.12, 15.13, 15.18, 15.19; NMR: 15.2, 15.4, 15.7, 15.8, 15.10, 15.13, 15.14, 15.15, 15.16, 15.17, 15.18, 15.19.

Glossar

Abgangsgruppe Der Teil (Atom oder Gruppe) eines Moleküls, der bei einer ↗ Substitutionsreaktion formal durch eine andere Gruppe ersetzt wird.

absoluter Nullpunkt Nicht erreichbare Temperatur, bei der keine Wärmeenergie in der Materie mehr vorhanden ist (0 K, −273,15 °C).

Absorption Aufnahme von elektromagnetischer Strahlung durch eine Substanz.

Absorptionsmaximum (λ_{max}) Wellenlänge, bei der ein Stoff im ↗ UV-Spektrum charakteristisch absorbiert.

Acetal Organische Verbindung, die zwei O-Alkyl- oder O-Aryl-Gruppen an einem C-Atom trägt, leitet sich von einem ↗ Aldehyd oder ↗ Keton ab.

Acetat-Puffer Pufferlösung, die als ↗ Elektrolyte Essigsäure und Natriumacetat enthält.

Acetylcholin Neurotransmitter mit quartärer Ammoniumgruppe, ist ein Ester aus Essigsäure und Cholin.

Acidität Maß für die Fähigkeit eines Stoffes, Protonen an die Umgebung abzugeben (Säurestärke); quantitativ drückt sie sich im ↗ pK_S-Wert der Säure aus: Je kleiner dieser ist, desto größer ist die Acidität der Säure.

Acylrest Von einer ↗ Carbonsäure durch Verlust der OH-Gruppe am Carbonyl-C-Atom abgeleiteter Rest (R–CO).

Acylsubstitution Typische Reaktion von Carbonsäurederivaten. Der Substituent am ↗ Acylrest wird durch ein ↗ Nucleophil ersetzt.

Additionsreaktion Anlagerung von zwei Atomen oder Gruppen an eine Doppelbindung unter Bildung neuer ↗ kovalenter Bindungen.

Adrenalin (Epinephrin) Neurotransmitter, biogenes ↗ Amin, ↗ Catecholamin.

Adsorbens Fein verteilter, durch eine große Oberfläche ausgezeichneter Feststoff, der andere Stoffe selektiv bindet (adsorbiert).

Adsorption Festhalten eines Stoffes durch zwischenmolekulare Kräfte an der Oberfläche eines Feststoffes (↗ Adsorbens).

Aerosol Bezeichnung für ein ↗ heterogenes System aus einem Gas mit darin fein verteilten festen oder flüssigen Teilchen.

Aggregatzustand Erscheinungsform der Materie unter definierten äußeren Bedingungen. Man unterscheidet zwischen gasförmig (g), flüssig (l) und fest (s).

Aglykon Zuckerfreie Alkoholkomponente von ↗ Glykosiden.

aktives Methyl Bezeichnung für das universelle biologische Methylierungsreagenz S-Adenosyl-methionin (SAM).

Aktivierungsenergie ($\Delta G^{\neq}$) Notwendige Energie (in kJ/mol), durch die Reaktionspartner so aktiviert werden, dass eine bestimmte Reaktion ablaufen kann.

Aldehyd Organische Verbindung mit typischer ↗ funktioneller Gruppe (R–CHO).

Aldol-Kondensation Reaktion von ↗ Aldehyden oder ↗ Ketonen mit einer CH-aciden Verbindung unter Wasserabspaltung (Bildung einer C=C-Doppelbindung, Kettenverlängerung).

Aldose ↗ Monosaccharid mit einer endständigen ↗ Aldehydgruppe.

Aliphat Offenkettige, gesättigte oder ungesättigte organische Verbindung ohne aromatische Molekülteile.

Alkaloid Aus Pflanzen isolierbare stickstoffhaltige, heterocyclische Base mit physiologischer Wirkung beim Menschen.

Alkan Gesättigter, offenkettiger ↗ Kohlenwasserstoff (allgemeine Summenformel: C_nH_{2n+2}).

Alkanol (Alkohol) Organische Verbindung mit einer OH-Gruppe an einem Alkylrest.

Alken (Olefin) Ungesättigter, aliphatischer ↗ Kohlenwasserstoff, mit olefinischer C=C-Doppelbindung (allgemeine Summenformel: C_nH_{2n} für offenkettige Alkene).

Alkin Ungesättigter ↗ Kohlenwasserstoff mit einer C≡C-Dreifachbindung.

Alkohol ↗ Alkanol.

Alkoholyse Spaltung einer organischen Verbindung in kleinere Bausteine durch Reaktion mit einem Alkohol, vergleichbar mit der ↗ Hydrolyse.

Alkoxyalkan (Dialkylether) ↗ Ether.

Alkylhalogenid ↗ Halogenalkan.

Alkylrest Von einem Alkan durch Verlust eines H-Atoms abgeleiteter Rest (Beispiel: Methyl-).

allgemeines Gasgesetz Zustandsgleichung für ideale Gase: $pV = nRT$.

Amid Carbonsäurederivat, das an einem Carbonyl-C-Atom Stickstoff trägt (R–CO–NH–R).

Amin Basisch reagierende organische Verbindung, in der eine Aminogruppe an ein C-Atom gebunden ist.

α-Aminosäure (α-Aminocarbonsäure) Trägt am α-Atom eine ↗ Carboxyl- (–COOH) und eine Aminogruppe ($-NH_2$). Im engeren Sinne sind die proteinogenen Aminosäuren gemeint.

Aminosäure, essentiell Proteinogene ↗ Aminosäure, die nicht vom menschlichen Organismus hergestellt wird und daher mit der Nahrung aufgenommen werden muss.

Aminosäure, proteinogen Aminosäuren, die die Bausteine der Proteine sind. Beim Menschen sind 21 bekannt.

Ammoniak-Puffer Pufferlösung, die als ↗ Elektrolyte Ammoniak und Ammoniumchlorid enthält.

Ammonium-Ion Kation mit vierbindigem Stickstoff (NH_4^+, NR_4^+).

amorph Bezeichnung für Festkörper, deren Bausteine (Moleküle, Ionen, Atome) keine regelmäßige Anordnung wie in einem Kristall aufweisen.

amphiphil (amphipathisch) Bezeichnung für eine Verbindung mit ↗ hydrophilen und ↗ hydrophoben Eigenschaften, z.B. grenzflächenaktive Stoffe.

Ampholyt Verbindung, die sich in wässriger Lösung sowohl wie eine Säure als auch wie eine Base verhalten kann.

Anion Ein- oder mehrfach negativ geladenes Teilchen, das im elektrischen Feld zur ↗ Anode (Pluspol) wandert.
Anode Pluspol einer Gleichstromquelle. In Salzlösungen wandern die Anionen zur Anode und können dort oxidiert werden.
Anomere Bei ↗ Monosacchariden in der cyclischen Halbacetalform Bezeichnung für Stereoisomere, die sich in der ↗ Konfiguration am ehemaligen Carbonyl-C-Atom unterscheiden (α- und β-Anomer).
anomerer Effekt Bevorzugung der axialen Position von OH-Gruppen oder Glykosidrest am anomeren C-Atom einer Pyranose.
Antioxidans Als ↗ Radikalfänger wirkende Verbindung, die die ↗ Autoxidation leicht oxidierbarer Stoffe verlangsamt oder verhindert. Im Körper wird die unerwünschte Radikalbildung, die molekularer Sauerstoff verursacht, z.B. durch Vitamin C oder E verhindert.
Äquivalenzpunkt Endpunkt bei der ↗ Titration, die Menge des zugefügten ↗ Titrationsmittels ist der Menge der Substanz in der Testlösung äquivalent.
Aquakomplex Metallkomplex mit einer definierten Zahl an Wassermolekülen als Liganden.
Aromat (Aren) Cyclischer Kohlenwasserstoff mit (4n + 2) π-Elektronen im Ring (Beispiel: ↗ Benzol).
Arylrest Von einem aromatischen Kohlenwasserstoff durch Verlust eines H-Atoms abgeleiteter Rest (Beispiel: Phenylrest).
Atmungskette Folge von gekoppelten Redoxreaktionen im Energiestoffwechsel von Organismen. Im Verlauf wird Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser oxidiert, die frei werdende Energie dient der Bildung von ATP.
Atom Kleinstes, elektrisch neutrales Teilchen eines chemischen Elementes, das mit chemischen Mitteln nicht weiter zerteilt werden kann.
Atombindung ↗ Kovalente Bindung.
Atomkern Positiv geladenes Zentrum der ↗ Atome, in dem nahezu die gesamte Masse eines Atoms konzentriert ist.
Atommasse (A_r) Die Atommasseneinheit ist u. 1 u entspricht $^1/_{12}$ der Masse eines einzelnen 12C-Atoms, das sind $1{,}66054 \cdot 10^{-24}$ g. Insoweit ist u eine relative Größe.
ATP Abk. für Adenosintriphosphat. Universelle energiereiche Verbindung in biologischen Systemen.
Autoprotolyse Veraltete Bez. für die Eigendissoziation des Wassers, das durch Protonenübertragung in geringem Maße in ↗ Hydroxid- und ↗ Hydronium-Ionen dissoziiert.
Autoxidation Radikalische Oxidation chemischer Verbindungen mit Luftsauerstoff unter Bildung von Peroxiden oder Hydroperoxiden, sie kann durch Zugabe von ↗ Antioxidanzien verhindert oder verzögert werden.
Avogadro-Konstante Anzahl der Teilchen (Atome, Moleküle) in 1 ↗ Mol eines Stoffes, $N_A = 6{,}02214 \cdot 10^{23}$.
Barbiturate Cyclische Harnstoffderivate, die sich von der Barbitursäure ableiten, wirken sedativ und hypnotisch.
Base Protonenakzeptor (nach ↗ Brönsted).
Basenpaarung Ausbildung von ↗ Wasserstoffbrückenbindungen zwischen bestimmten Basen (Adenin und Thymin bzw. Cytosin und Guanin) komplementärer ↗ DNA-Stränge. Bei der ↗ RNA tritt Uracil an die Stelle von Thymin.
Benzol (Benzen) Aromatischer Kohlenwasserstoff (C_6H_6) mit sechs π-Elektronen in einem Sechsring.
Benzylrest Vom Toluol durch Verlust eines H-Atoms der Methylgruppe abgeleiteter Rest ($C_6H_5-CH_2-$).
Bilayer ↗ Lipid-Doppelschichtmembran.
Bildungskonstante Gleichgewichtskonstante *K* entsprechend dem ↗ Massenwirkungsgesetz bei der Bildung von ↗ Metallkomplexen.
Bindigkeit Zahl der von einem ↗ Atom ausgehenden ↗ kovalenten Bindungen.
π-Bindung Zu einer Einfachbindung (σ-Bindung) hinzukommende zweite oder dritte Bindung in ↗ Doppel- oder ↗ Dreifachbindungen.
σ-Bindung Einfachbindung; von zwei Elektronen eines σ-Molekül-Orbitals gebildete ↗ Atombindung.
Bindungsenergie Energie, die aufzuwenden ist, um eine ↗ kovalente Bindung zwischen zwei Atomen eines Moleküls zu spalten.
Bindungslänge Abstand zwischen zwei Atomkernen in einer chemischen Bindung.
Biokompatibilität Die Fähigkeit von ↗ Biomaterial, keine Abwehrreaktionen im umgebenden Gewebe auszulösen.
Biomaterial ↗ Werkstoff, der seine Funktion beim Menschen im direkten Kontakt mit Zellen, Gewebe oder Körperflüssigkeiten erfüllt.
Biopolymer Natürlich vorkommende Makromoleküle (z.B. ↗ Proteine, ↗ Nucleinsäuren, ↗ Polysaccharide), die bei Lebensvorgängen eine Rolle spielen.
Brom-Addition Anlagerung von Brom (Br_2) an eine C=C-Doppelbindung.
Brom-Substitution Ersatz eines H-Atoms eines Kohlenwasserstoffs durch ein Bromatom, z. B. bei der Bromierung eines ↗ Aromaten.
Brönsted-Definition Säuren sind Protonendonatoren, Basen Protonenakzeptoren.
Carbeniumion (Carbokation) Dreibindiges C-Atom, das eine positive Ladung trägt, da es ein Elektronensextett aufweist. Es reagiert als Elektrophil.
Carbonsäure Sauer reagierende organische Verbindung, mit einer typischen funktionellen Gruppe (R-COOH), die man als ↗ Carboxylgruppe bezeichnet.
Carbonsäureamid Carbonsäurederivat, das am Carbonyl-C-Atom Stickstoff anstelle der OH-Gruppe trägt.
Carbonsäureanhydrid Carbonsäurederivat, entsteht durch Wasserabspaltung aus zwei ↗ Carboxylgruppen.
Carbonsäurechlorid Carbonsäurederivat, in dem die OH-Gruppe einer Carboxylgruppe durch ein Chloratom ersetzt ist (R-COCl).
Carbonsäureester (Ester) Carbonsäurederivat, in dem die OH-Gruppe der Carboxylgruppe durch einen O-Alkyl- oder O-Aryl-Rest ersetzt ist. Entstehen aus Carbonsäuren und Alkoholen bzw. Phenolen unter Wasserabspaltung.
Carbonsäurethioester Carbonsäurederivat, in dem die OH-Gruppe der Carboxylgruppe durch einen S-Alkyl- oder S-Aryl-Rest ersetzt ist.
Carbonylgruppe ↗ Funktionelle Gruppe mit einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung (C=O), typisch z.B. für ↗ Aldehyde, ↗ Ketone, ↗ Chinone, ↗ Carbonsäuren und ↗ Carbonsäurederivate.
Carboxylat Anion der Carboxylgruppe nach Abspaltung eines Protons ($R-COO^{\ominus}$).
Carboxylgruppe Funktionelle Gruppe der Carbonsäuren (R-COOH).
Catecholamine Sammelbezeichnung für biologisch aktive Amine mit einem Brenzkatechin-Rest (1,2-Dihydroxybenzol), z.B. ↗ Adrenalin.
Cellulose ↗ Polysaccharid aus β-(1,4)-verknüpften D-Glucose-Einheiten, ↗ Biopolymer pflanzlicher Zellwände.

CH-Acidität Abspaltungstendenz eines Protons aus einer C–H-Bindung, wird durch eine benachbarte Carbonylgruppe verstärkt.

Chelat-Effekt Beschreibt die höhere Stabilität von ↗ Chelatkomplexen im Vergleich zu Komplexen mit normalen ↗ Liganden bei gleichem ↗ Zentral-Ion. Ursache ist eine Entropiezunahme bei der Bildung eines Chelatkomplexes.

Chelatkomplex Metallkomplex mit mehrzähnigen ↗ Liganden, es entstehen Ringverbindungen.

Chelator Mehrzähniger ↗ Ligand.

chemische Gleichung (Reaktionsgleichung) Dient der Beschreibung einer chemischen Reaktion einschließlich ihrer ↗ Stöchiometrie unter Verwendung der chemischen Zeichensprache für die an der Reaktion beteiligten Verbindungen und Elemente; die Ausgangsstoffe stehen links, die Reaktionsprodukte rechts des Reaktionspfeils.

chiral Bezeichnung für ein Molekül, das durch keine Symmetrieoperation mit seinem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden kann.

Chiralitätszentrum (↗ Stereozentrum) Atom mit vier verschiedenen Substituenten.

Cholesterin (Cholesterol) Bedeutendes ↗ Lipid aus der Substanzklasse der ↗ Steroide.

Chromatographie Sammelbezeichnung für Trennverfahren, die auf ↗ Adsorption an festen Trägern oder auf Verteilungsgleichgewichten zwischen Flüssigkeiten oder Flüssigkeiten und Gasen beruhen.

Chromophor Bezeichnung für die Teilstruktur eines Moleküls, das typische ↗ Absorptionsmaxima im ↗ UV/VIS-Spektrum zeigt, verleiht einem Stoff seine Farbigkeit.

***cis*-Addition** Die bei einer ↗ Additionsreaktion neu eintretenden Substituenten binden von derselben Seite an eine Doppelbindung.

***cis*-Isomer (Z-Isomer)** Bezeichnung für Konfigurationsisomere an der C=C-Doppelbindung. Die Substituenten höherer Priorität stehen auf derselben Seite der Doppelbindung.

Corrin-Ringsystem Makrocyclisches ↗ Tetrapyrrol-System mit sechs Doppelbindungen, das im Vitamin B_{12} ein $Co^{3\oplus}$-Ion komplexiert.

CT Abk. für Computer-Tomographie. Diagnosemethode in der Medizin basierend auf Röntgenstrahlung.

cyclo Präfix, das anzeigt, dass die nachfolgend genannte Verbindung ringförmig ist (Bsp.: Cyclohexan).

Cycloalkan ↗ Alkan mit ringförmiger Molekülstruktur (allgemeine Summenformel C_nH_{2n}).

D/L-Nomenklatur Symbole zur Kennzeichnung von Stereoisomeren bei ↗ Aminosäuren und ↗ Zuckern.

Decarboxylierung Abspaltung von CO_2 aus ↗ Carbonsäuren.

Dehydratisierung Wasserabspaltung aus einem Molekül.

Dehydrierung Abspaltung von Wasserstoff (2 H) aus einem Molekül, entspricht einer ↗ Oxidation.

Denaturierung Zerstörung biochemischer Eigenschaften von Makromolekülen, z.B. durch Erhitzen, geht mit einer Konformationsänderung einher.

Destillation Verfahren, um Flüssigkeiten durch Verdampfen und anschließende ↗ Kondensation in einem anderen Gefäß zu reinigen oder um Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Siedepunkt zu trennen.

Dialyse Verfahren zur Abtrennung kleiner Moleküle aus Lösungen durch Diffusion an einer semipermeablen Membran in das reine Lösungsmittel; große Moleküle werden zurückgehalten. Verfahren zur Entgiftung des Blutes bei Nierenschäden.

Diastereomere ↗ Stereoisomere, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten; besitzen unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften.

Dien Organische Verbindung mit zwei olefinischen C=C-Doppelbindungen.

Diffusion, einfache (passive, freie Diffusion) Spontaner, irreversibler Vorgang des Konzentrationsausgleichs eines Stoffes, z.B. in Flüssigkeiten, durch die Eigenbewegung der Teilchen.

Dimerisierung Zusammenfügen zweier Moleküle der gleichen Art (Monomere) zu einer neuen Verbindung.

Dipolmolekül Molekül, in dem durch eine oder mehrere ↗ polarisierte Atombindungen der Schwerpunkt positiver und negativer ↗ Partialladung räumlich getrennt ist, so dass ein permanentes Dipolmoment entsteht (z.B. H_2O).

Disaccharid ↗ Kohlenhydrat aus zwei glykosidisch verknüpften ↗ Monosacchariden.

Dissoziation (von Salzen) Freisetzung von Ionen aus dem ↗ Ionengitter von Salzen beim Lösen in Wasser.

Dissoziation (von Säuren) Freisetzung von Protonen und Säureanionen aus Säuremolekülen beim Lösen in Wasser. Protonen geben mit Wasser ↗ Hydronium-Ionen.

Disulfid Organische Verbindung mit einer ↗ Disulfidbrücke.

Disulfidbrücke In organischen Verbindungen anzutreffende –S–S-Bindung, die sich bei der Dehydrierung von Thiolen bildet. In ↗ Polypeptiden und ↗ Proteinen dient sie der Stabilisierung einer Raumstruktur.

DNA Abkürzung für Desoxyribonucleinsäure (deoxyribonucleic acid), ↗ Polynucleotid mit 2-Desoxy-D-ribose als Zuckerbaustein. Träger der Erbinformation.

Doppelbindung Ungesättigte chemische Bindung zwischen zwei benachbarten Atomen (z.B. C=C oder C=O), bestehend aus einer ↗ σ- und einer ↗ π-Bindung.

Doppelhelix Spiralförmige ↗ Konformation von zwei antiparallelen, gewendelten ↗ DNA-Strängen.

Dreifachbindung Ungesättigte chemische Bindung zwischen zwei benachbarten Atomen (z.B. C≡C oder C≡N), bestehend aus einer ↗ σ- und zwei ↗ π-Bindungen.

Edelgaskonfiguration Elektronenkonfiguration von Ionen oder Elementen mit vollständig aufgefüllter äußerer Schale (Valenzschale), ist energetisch begünstigt.

EDTA Ethylendiamintetraessigsäure, sechszähniger Ligand (↗ Chelator) z.B. für $Ca^{2\oplus}$.

Edukt Ausgangsverbindung bei einer chemischen Reaktion.

Eikosanoide Von der Arachidonsäure (C_{20}) abgeleitete Gewebshormone (Beispiel: ↗ Prostaglandine) mit lokaler Wirkung.

Einfachbindung Kovalente Bindung auf der Basis eines Elektronenpaares.

Einstabmesskette Die im Potenzial variable Messelektrode wird (aus praktischen Gründen) mit der Bezugselektrode in einem Glaskörper vereinigt.

Eisen-Schwefel-Cluster Proteingebundene, redoxaktive Komplexsysteme aus $Fe^{2\oplus}$- und $S^{2\ominus}$-Ionen, die z.B. in der ↗ Atmungskette Elektronen weiterleiten.

E-Isomer ↗ *trans*-Isomer

Elektronenaffinität Energie, die frei wird, wenn ein Atom oder Molekül ein Elektron aufnimmt und zum Anion wird.

elektrochemische Zelle (galvanisches Element) Eine Anordnung von ↗ Elektroden und geeigneten ↗ Elektrolytlösungen zur Gewinnung elektrischer Energie aus Redoxprozessen.

Elektrode Leitender, meist metallischer Festkörper, an dem der Übergang von Elektronen in einen oder aus einem ↗ Elektrolyten erfolgt.

Elektrodenpotenzial Elektrisches Potenzial eines Metalls oder eines elektronenleitenden Festkörpers in einer geeigneten ↗ Elektrolytlösung, wird gegen eine Bezugselektrode gemessen.

Elektrolyse Die Zerlegung von chemischen Verbindungen durch Gleichstrom, es kommt zur anodischen ↗ Oxidation und zur kathodischen ↗ Reduktion.

Elektrolyt Stoff, dessen wässrige Lösung den Strom durch Ionenwanderung leitet. Voraussetzung ist, dass der Stoff in Wasser dissoziiert bzw. Ionen aus einem Ionengitter freisetzt.

elektromagnetisches Spektrum Das über alle Wellenlängen bzw. Frequenzen reichende Spektrum elektromagnetischer Strahlung (Wellenstrahlung).

elektromotorische Kraft (EMK) Bezeichnung für die zwischen den ↗ Elektroden einer ↗ elektrochemischen Zelle herrschende Spannung.

Elektron Negativ geladenes Elementarteilchen, Baustein der ↗ Elektronenhülle der Atome, wird bei Redoxreaktionen übertragen.

Elektronegativität Dimensionslose Größe, charakterisiert die Fähigkeit eines Atoms in einem Molekül, Elektronen anzuziehen. Sie erklärt die Polarität einer ↗ Atombindung bzw. die Tendenz zur Ionenbildung.

Elektronenhülle Umgibt den Atomkern; enthält ↗ Elektronen, die gesetzmäßig angeordnet sind (Schalen, Orbitale).

Elektronenkonfiguration Zuordnung der ↗ Elektronen eines Atoms zu seinen ↗ Quantenzahlen unter Einhaltung des ↗ Pauli-Prinzips.

Elektronenschalen Gruppe von ↗ Orbitalen eines Atoms mit gleicher Hauptquantenzahl (z. B. K-, L-, M-Schale).

Elektrophil Teilchen oder Gruppe mit Elektronenlücke, benötigt ein Elektronenpaar eines ↗ Nucleophils zur Herstellung einer ↗ kovalenten Bindung.

Elektrophorese Methode zur Trennung von Substanzgemischen aufgrund unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeiten von geladenen Molekülen im elektrischen Feld.

Elektrosmog Elektromagnetische Felder, die z.B. von Stromleitungen, Mobilfunkmasten oder Handys in die Umgebung wirken.

Element, chemisches Stoff, der nur aus Atomen mit gleicher ↗ Kernladungszahl (Ordnungszahl) besteht.

Eliminierung Abspaltung benachbarter ↗ Substituenten aus einem Molekül unter Ausbildung einer ↗ Doppelbindung.

Emission Aussendung von elektromagnetischer Strahlung (z. B. Licht) durch eine Substanz.

Emulsion Bezeichnung für ein ↗ heterogenes System aus zwei oder mehr nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten, die fein miteinander verteilt sind.

Enantiomere (Antipoden) ↗ Stereoisomere mit mindestens einem ↗ Chiralitätszentrum, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten, also entgegengesetzte ↗ Konfiguration aufweisen.

endergon Bezeichnung für eine Reaktion, die für ihren Ablauf Energie von außen aufnehmen muss, also nicht freiwillig abläuft ($\Delta G > 0$).

endotherm Bezeichnung für eine chemische Reaktion, die unter Aufnahme von Wärme aus der Umgebung abläuft ($\Delta H > 0$).

Entropie *(S)* Thermodynamische Zustandsgröße. Ein Maß für die Unordnung eines Systems.

Enzym Biokatalysator, der eine chemische Reaktion durch Absenkung der ↗ Aktivierungsenergie ermöglicht.

Epimere ↗ Diastereomere, die an einem von zwei oder mehr ↗ Chiralitätszentren entgegengesetzte ↗ Konfiguration aufweisen.

Erhaltung der Ladung Bei chemischen Reaktionen ist die Summe der Ladungen der Edukte gleich der Summe der Ladungen der Produkte.

Erhaltung der Masse Bei chemischen Reaktionen ist die Summe der Massen der Edukte gleich der Summe der Massen der Produkte.

ESI Abk. für Elektrospray-Ionisation. Ionisationsmethode in der ↗ Massenspektrometrie.

Esterbildung (Veresterung) Säurekatalysierte Reaktion zwischen Carbonsäure und Alkohol unter Wasserabspaltung.

Esterverseifung Spaltung eines ↗ Esters mit Wasser (säurekatalysiert) oder mit $OH^{\ominus}$ unter Freisetzung von ↗ Carbonsäure (bzw. Carboxylat) und ↗ Alkohol.

Estradiol Engl. Bezeichnung für ↗ Östradiol.

Ether (Alkoxyalkane) Organische Verbindung mit Sauerstoffbrücke zwischen zwei Alkyl- oder Arylresten (R–O–R).

exergon Bezeichnung für eine Reaktion, die Energie nach außen abgibt, also freiwillig abläuft ($\Delta G < 0$).

exotherm Bezeichnung für eine chemische Reaktion, die unter Abgabe von Wärme an die Umgebung abläuft ($\Delta H < 0$).

Fällungs-Reaktion Abscheidung eines gelösten Stoffes als Feststoff durch Zusatz geeigneter Substanzen, z.B. Bildung schwerlöslicher Salze durch Zugabe geeigneter Ionen.

FCKW Abk. für Fluorchlorkohlenwasserstoff. Ozonkiller in der Stratosphäre.

Fehling-Lösung Tiefblaue alkalische Lösung, die den $Cu^{2\oplus}$-Tartrat-Komplex enthält und beim Erwärmen mit ↗ Aldehyden oder reduzierenden Zuckern einen roten Niederschlag von Kupfer(I)-oxid gibt.

Fettsäure, essentiell Mehrfach ungesättigte Fettsäure, die der Mensch mit der Nahrung aufnehmen muss.

Fettsäure, gesättigt Langkettige, aliphatische ↗ Carbonsäure, deren Alkyl-Kette keine C=C-Doppelbindungen enthält.

Fettsäure, ungesättigt Langkettige, aliphatische ↗ Carbonsäure, mit einer oder mehreren C=C-Doppelbindungen in der Kette.

Filtration Verfahren zur Abtrennung der festen Bestandteile in einer Flüssigkeit mit Hilfe eines Filters.

Fließgleichgewicht (stationärer Zustand, steady state) Bezeichnet den Zustand offener Systeme, in dem durch ständigen Stoff- und Energieaustausch mit der Umgebung die Konzentration bestimmter Intermediate einer Reaktionsfolge konstant gehalten wird.

freies Elektronenpaar ↗ Valenzelektronenpaar, das nicht an einer ↗ kovalenten Bindung beteiligt ist.

funktionelle Gruppe Bezeichnung für die Anordnung bestimmter Atome zu einer Gruppe, die sich durch ein typisches Reaktionsverhalten auszeichnet (z. B. $-NH_2$, –COOH, –CHO).

Furanose ↗ Monosaccharid, das als cyclisches Halbacetal vorliegt und dabei einen fünfgliedrigen Ring mit einem Sauerstoffatom ausbildet.

galvanisches Element ↗ elektrochemische Zelle.

gekoppelte Reaktionen Chemische Reaktion, die durch eine gleichzeitig ablaufende zweite Reaktion ausgelöst wird, z.B. weil die zweite Reaktion die Energie für die erste liefert.

Gel Gallertartiges zweipbasiges Material. Ein Partner ist in der Regel hochmolekular (z.B. Pektin/Wasser).

gemeinsames Elektronenpaar Elektronenpaar, das eine ↗ kovalente Bindung zwischen zwei Atomen vermittelt (bindendes Elektronenpaar).

geometrische Isomere Isomerie an einer C=C-Doppelbindung (*cis/trans*- oder *Z/E*-Isomere).

gesättigte Lösung Lösung, die bei gegebener Temperatur die maximale Menge an gelöster Substanz enthält.

geschlossenes System Bezeichnung für ein Reaktionssystem, bei dem ein Energieaustausch, aber kein Stoffaustausch mit der Umgebung stattfindet.

geschwindigkeitsbestimmender Schritt Der langsamste Schritt bei einer mehrstufigen Reaktion.

Geschwindigkeitsgesetz Mathematischer Ausdruck, der die Reaktionsgeschwindigkeit v mit der Konzentration der Edukte in Beziehung setzt.

Geschwindigkeitskonstante Proportionalitätsfaktor k in einem Geschwindigkeitsgesetz, hat für jede Reaktion einen charakteristischen Wert.

gewinkeltes Molekül Die ↗ kovalenten Bindungen eines Moleküls bilden einen Winkel, der die Form des Moleküls widerspiegelt (z. B. H_2O, NH_3).

Gibbs-Energie (ΔG in kJ/mol) Maß für die Triebkraft einer Reaktion (↗ exergon, ↗ endergon). Wird auch als „Gibb's freie Reaktionsenthalpie" oder „Gibb's freie Energie" bezeichnet.

Gibbs-Energie der Hydrolyse ($\Delta G^{0'}$ in kJ/mol) Energie, die unter physiologischen Bedingungen (pH = 7) bei der Reaktion einer Verbindung (z. B. ↗ ATP) mit Wasser freigesetzt werden kann.

Gibbs-Helmholtz-Gleichung Verknüpft bei chemischen Reaktionen unter konstantem Druck ↗ Gibbs-Energie ΔG mit der ↗ Reaktionsenthalpie ΔH und der ↗ Reaktionsentropie ΔS ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$).

Gitterenergie Energiebetrag, der aufgewandt werden muss, um ein ↗ Kristallgitter in seine Bausteine zu zerlegen.

Glaselektrode Bezeichnung für eine Messanordnung zur Messung von pH-Werten, es wird das pH-abhängige Potenzial einer Glasmembran gegenüber einer Bezugselektrode bestimmt.

Gleichgewichtskonstante (*K*) Dimensionslose Zahl, die die Lage eines chemischen Gleichgewichtes beschreibt (s. Massenwirkungsgesetz).

Glycerin (Glycerol) Dreiwertiger Alkohol, 1,2,3-Propantriol, Baustein von Triacylglycerinen.

Glycin (Aminoessigsäure) Einfachste ↗ Aminosäure, besitzt kein ↗ Chiralitätszentrum.

Glykogen Verzweigtes Polysaccharid aus D-Glucose-Bausteinen in α-glykosidischer Bindung. Reservekohlenhydrat in Leber und Muskeln.

Glykosaminoglykane Unverzweigte Polysaccharide aus Uronsäure- und Hexosamin-Bausteinen (z.B. Heparin).

Glykosid Bezeichnung für eine Verbindung, in der ein ↗ Monosaccharid am anomeren C-Atom mit einem Alkohol oder Phenol (↗-Aglykon) verbunden ist. Der Alkohol kann auch ein zweites Monosaccharid sein.

glykosidische Bindung Bindung zwischen einem ↗ Monosaccharid und einem Alkohol oder Phenol, die unter Wasserabspaltung entsteht und das anomere C-Atom über ein Sauerstoffatom (O-glykosidisch) mit dem Rest verbindet.

Graphen Modifikation des Kohlenstoffs bestehend aus einzelnen Sechsring-Graphitschichten, die sich als „Wabenfolie" oder Nanoröhre nutzen lassen.

Halbacetal Organische Verbindung, die einen O-Alkyl-Rest und eine OH-Gruppe an einem C-Atom trägt, leitet sich von ↗ Aldehyden oder ↗ Ketonen ab.

Halbwertszeit Zeitspanne, in der die Hälfte eines Eduktes reagiert hat.

Halbzelle Eine in einen geeigneten ↗ Elektrolyten eintauchende ↗ Elektrode, die erst in Verbindung mit einer zweiten Halbzelle zu einer ↗ elektrochemischen Zelle wird.

Halogenalkan (Alkylhalogenid) Alkan, in dem ein oder mehrere H-Atome durch Halogenatome substituiert sind.

Halogenierung, radikalisch Reaktion von ↗ Alkanen mit Chlor oder Brom, die als ↗ Radikale angreifen, zu entsprechenden ↗ Halogenalkanen.

Harnstoff Diamid der Kohlensäure, entsteht im Harnstoffzyklus.

Hauptgruppen Gruppen von Elementen, deren Atome nur komplette oder leere d-Orbitale aufweisen. Stehen im Periodensystem senkrecht untereinander (Bezifferung im ↗ Periodensystem: 1, 2, 13–18).

Henry-Dalton-Gesetz Mathematische Beschreibung der Löslichkeit von Gasen in einer Flüssigkeit. Die Löslichkeit ist bei gegebener Temperatur proportional dem Partialdruck des betrachteten Gases.

Heteroatom In organischen Verbindungen Atome, die nicht C oder H sind (z.B. O, N, S).

Heterocyclus Aliphatische oder aromatische Ringverbindung, die ein ↗ Heteroatom im Ring enthält.

heterogenes Gleichgewicht Gleichgewicht, bei dem Komponenten in zwei oder mehr ↗ Phasen vorliegen.

Heteroglykan ↗ Polysaccharid, das aus verschiedenen ↗ Monosacchariden aufgebaut ist (z. B. Heparin, Murein).

Hexose ↗ Monosaccharid mit sechs C-Atomen.

homogenes Gleichgewicht Bezeichnung für Gleichgewichte, die sich innerhalb einer ↗ Phase einstellen.

homogenes System System, das nur aus einer ↗ Phase besteht.

Homoglykan ↗ Polysaccharid, das aus einer Sorte ↗ Monosaccharide aufgebaut ist (z. B. Stärke, Chitin).

homologe Reihe Bezeichnung für Reihen ähnlicher organischer Verbindungen, die sich von einer zur nächsten Verbindung durch eine CH_2-Gruppe unterscheiden.

Hückel-Regel Delokalisierte π-Bindungs-Systeme mit $(4n + 2)$ π-Elektronen in maximal ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen ($n = 0, 1, 2, 3 \ldots$). Verbindungen, die der Hückel-Regel folgen, werden als ↗ aromatisch bezeichnet (Bsp.: ↗ Benzol).

Hybridisierung Quantenmechanisch begründete Verschmelzung von Atom-Orbitalen derselben Hauptquantenzahl zu Hybrid-Molekül-Orbitalen (z. B. sp^3 beim Kohlenstoffatom).

Hydratation Die unter Bildung einer Hydrathülle erfolgende Anlagerung von Wassermolekülen an ein ↗ Ion oder ↗ Molekül.

Hydratationsenthalpie Bei der ↗ Hydratation von ↗ Ionen oder ↗ Molekülen frei werdender Energiebetrag.

Hydratisierung Addition von Wasser an eine ↗ Doppel- oder ↗ Dreifachbindung. Bezeichnet in wässriger Lösung auch die Anlagerung von Wasser an Ionen (Ausbildung einer Hydrathülle).

Hydrid-Ion Entsteht, wenn das Wasserstoffatom ein Elektron aufnimmt ($H^{\ominus}$-Ion). Geht unter Abgabe von zwei Elektronen in $H^{\oplus}$ über. Spielt bei Redoxprozessen eine Rolle.

Hydrierung Addition von Wasserstoff (2 H) an eine ↗ Doppel- oder ↗ Dreifachbindung, entspricht einer ↗ Reduktion.

Hydrochlorid Ionische Verbindung, die aus einem ↗ Amin mit Salzsäure entsteht ($R{-}NH_3^{\oplus}Cl^{\ominus}$).

Hydrogel ↗ Polymere mit hydrophilen Gruppen, die größere Mengen Wasser binden und eine gelartige Konsistenz annehmen.

Hydrolyse Spaltung von Verbindungen in kleinere Bausteine durch eine Reaktion mit Wasser.

Hydronium-Ion Bezeichnung für das $H_3O^{\oplus}$-Ion.

hydrophil Eigenschaft von Stoffen, die eine besondere Affinität zum Wasser haben. Hydrophile Stoffe sind ↗ lipophob.

hydrophob Eigenschaft von Stoffen, die sich von Wasser nicht benetzen lassen. Hydrophobe Stoffe sind ↗ lipophil.

Hydroxid-Ion Bezeichnung für das $OH^{\ominus}$-Ion.

Hydroxycarbonsäure ↗ Carbonsäure mit zusätzlicher OH-Gruppe im Rest (z. B. Milchsäure).

Hydroxygruppe OH-Gruppe in organischen oder anorganischen Verbindungen.

hypertonisch Bezeichnung für eine Lösung, deren ↗ osmotischer Druck höher ist als der einer Vergleichslösung.

Hyperkonjugation Delokalisierung eines bindenden Elektronenpaars von einem sp^3-C-Atom (z. B. einer Methylgruppe) mit einem unvollständig besetzten p-Orbital eines benachbarten sp^2-C-Atoms. So können ↗ Carbenium-Ionen oder ↗ Radikale stabilisiert werden.

hypotonisch Bezeichnung für eine Lösung, deren ↗ osmotischer Druck niedriger ist als der einer Vergleichslösung.

ideales Gas Gas, für das ein hypothetischer Idealzustand angenommen wird, d. h., die Atome oder Moleküle haben kein Eigenvolumen und üben keine Wechselwirkungen aufeinander aus.

Imin Bezeichnung für eine Verbindung mit einer C=N-Doppelbindung.

Implantat Dem menschlichen Körper vorübergehend oder dauerhaft eingepflanztes ↗ Biomaterial.

Indikator Substanz, die bei einer Titration durch einen Farbumschlag den ↗ Äquivalenzpunkt anzeigt.

induktiver Effekt (+I oder −I) Bezeichnung für die von einem Substituenten induzierte Ladungsverschiebung, die die Reaktivität organischer Moleküle verändert.

Intermediat Kurzlebiges, aber prinzipiell nachweisbares Zwischenprodukt chemischer und biochemischer Reaktionen.

Ionenbindung Ungerichtete Bindung zwischen den Ionen eines ↗ Salzes durch elektrostatische Anziehungskräfte im ↗ Kristallgitter.

Ionengitter Dreidimensionale Struktur in Salzkristallen.

Ionenradius Radius eines als starre Kugel betrachteten Ions im ↗ Kristallgitter von Salzen.

Ionenwanderung Salzlösungen leiten den elektrischen Strom, weil es in der Lösung im elektrischen Feld zur Ionenwanderung kommt (Anionen zur ↗ Anode, Kationen zur ↗ Kathode).

Ionisierungsenergie Energie, die aufzuwenden ist, um aus einem Atom oder Molekül ein Elektron herauszulösen.

IR-Spektroskopie Beobachtung der Absorption von gelösten Molekülen im Spektralbereich des infraroten Lichts (2500 – 20 000 nm entsprechend 4000 – 500 cm^{-1}) zur Identifizierung funktioneller Gruppen.

Isoalloxazin Tricyclischer ↗ Heterocyclus im Riboflavin (Vitamin B_2).

isoelektrischer Punkt Substanzspezifischer pH-Wert, bei dem ein gelöster ↗ Ampholyt (z. B. eine ↗ Aminosäure) keine Nettoladung zeigt und dementsprechend im elektrischen Feld nicht wandert.

Isomaltose Isomeres der ↗ Maltose. Reduzierendes ↗ Disaccharid (Typ I) aus zwei Molekülen 1,6-verknüpfter D-Glucose.

Isomere Verbindungen mit gleicher ↗ Summenformel, aber unterschiedlicher ↗ Konstitution, ↗ Konfiguration oder ↗ Konformation.

Isoprenoide Gruppenbezeichnung für Naturstoffe, die aus Isoprenbausteinen (C_5) aufgebaut sind (↗ Terpen).

isotonisch Bezeichnung für Lösungen, die den gleichen ↗ osmotischen Druck aufweisen.

Isotope Atome eines Elementes, die sich in der Massenzahl unterscheiden, weil die Anzahl der ↗ Neutronen im Atomkern unterschiedlich ist.

Katalysator Stoffe, die eine ↗ Katalyse bewirken (z. B. Enzyme). Sie beschleunigen eine chemische Reaktion durch Absenkung der ↗ Aktivierungsenergie, ohne sich dabei zu verändern.

Katalyse Beschleunigung einer langsam verlaufenden chemischen Reaktion durch die Gegenwart eines fremden Stoffes, der sich bei der Reaktion nicht verändert.

Kathode Minuspol einer Stromquelle. In Salzlösungen wandern die ↗ Kationen zur Kathode und können dort reduziert werden.

Kation Ein- oder mehrfach positiv geladenes Teilchen, das im elektrischen Feld zur ↗ Kathode (Minuspol) wandert.

Keilstrich-Formel Chemische Zeichensprache, die die räumliche Anordnung von Atomen oder Gruppen an einem ↗ Chiralitätszentrum sichtbar macht.

Keramik Sammelbezeichnung für einen ↗ Werkstoff, der aus anorganischen Mineralien gebrannt oder gesintert wird.

Kernladungszahl Ergibt sich aus der Zahl der ↗ Protonen im ↗ Atomkern, entspricht der ↗ Ordnungszahl eines Elementes.

Ketocarbonsäure ↗ Carbonsäure, die zusätzlich eine Ketogruppe aufweist (Beispiel: Brenztraubensäure).

Keto-Enol-Tautomerie Säure-Base-katalysiertes Gleichgewicht von Enol- und Ketoform in Verbindungen mit Carbonylgruppe und benachbarter Methylengruppe ($-CO-CH_2- \rightleftharpoons -C(OH)=CH-$; Beispiel: Acetessigsäure).

Keton Bezeichnung für Verbindungen der allgemeinen Formel R^1-CO-R^2, enthält eine ↗ Carbonylgruppe.

Ketose ↗ Monosaccharid mit einer Ketogruppe in der Kette (Beispiel: Fructose).

Kettenreaktion Folge sich wiederholender Reaktionen, bei denen ständig Kettenträger (z. B. ↗ Radikale) erzeugt werden (Beispiel: ↗ Verbrennung).

Knallgas Explosionsfähiges Gasgemisch aus zwei Teilen Wasserstoff (H_2) und einem Teil Sauerstoff (O_2).

Kinetik Betrachtung chemischer Reaktionen unter dem Gesichtspunkt der Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung.

kinetische Kontrolle Liegt vor, wenn bei einer Reaktion, die zu mehreren Produkten führen kann, vorwiegend dasjenige Produkt entsteht, das am schnellsten gebildet wird.

Kohlenhydrat Sammelbezeichnung für in der Natur weit verbreitete Verbindungen mit der Summenformel $C_n(H_2O)_n$, dazu gehören u. a. ↗ Monosaccharide wie Glucose oder ↗ Polysaccharide wie Stärke.

Kohlensäure-Puffer Pufferlösung, die als ↗ Elektrolyte Kohlensäure und Natriumhydrogencarbonat enthält. Erstere steht mit Kohlendioxid im Gleichgewicht (offenes Puffersystem).

Kohlenwasserstoff Verbindung, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht.

kolloidale Lösung Lösung, in der feste Teilchen (meist Makromoleküle) mit einem Durchmesser von 3 – 200 nm fein verteilt sind. In den Eigenschaften gibt es Unterschiede zur echten Lösung.

Komplexometrie Quantitative Methode zur Bestimmung der Konzentration von Metallionen in einer Lösung. ↗ Titration mit geeigneten Komplexbildnern in Gegenwart eines Komplex-Indikators.

Komplex-Stabilität Maß für die thermodynamische Stabilität von ↗ Metallkomplexen, drückt sich in der ↗ Bildungs- bzw. ↗ Zerfallskonstanten aus. Die kinetische Stabilität von Metallkomplexen ist bestimmt durch die Austauschgeschwindigkeit der Liganden in ↗ Liganden-Austauschreaktionen.

Kondensation 1) Chemische Reaktion, bei der sich zwei Moleküle unter Abspaltung von Wasser miteinander verbinden.
2) Übergang eines Stoffsystems vom gasförmigen in den flüssigen ↗ Aggregatzustand.

kondensieren Übergang eines Stoffes vom gasförmigen in den flüssigen Zustand.

Konfiguration Dreidimensionale Struktur einer chiralen Verbindung, beschreibt auch die räumliche Anordnung der verschiedenen Substituenten an einem ↗ Chiralitätszentrum.

Konfigurationsisomere Verbindungen mit gleicher ↗ Summenformel und Konstitutionsformel, aber unterschiedlicher räumlicher Anordnung der Atome. Lassen sich mit chemischen, physikalischen und biologischen Methoden unterscheiden.

Konformation Bezeichnung für verschiedene Raumstrukturen eines Moleküls, die durch Drehbarkeit um Einfachbindung entstehen können (Beispiel: Sessel- und Wannenform beim Cyclohexan).

Konformere Bezeichnung für nicht isolierbare ↗ Stereoisomere, die sich in ihrer ↗ Konformation unterscheiden.

konjugierte Doppelbindungen Mehrere ↗ Doppelbindungen in ungesättigten Verbindungen, die nur durch eine Einfachbindung voneinander getrennt sind. In allen anderen Fällen spricht man von isolierten oder kumulierten Doppelbindungen.

konjugiertes Säure-Base-Paar Begriff aus der Definition nach ↗ Brönsted. Bezeichnung eines Paares aus einer Säure und der zugehörigen (konjugierten) Base (z.B. $HCl/Cl^{\ominus}$, $H_3O^{\oplus}/H_2O$) oder einer Base und der zugehörigen Säure (z.B. $NH_3/NH_4^{\oplus}$, $OH^{\ominus}/H_2O$).

Konservierungsmittel Gruppe chemisch unterschiedlicher Verbindungen, die Nahrungsmittel haltbar machen.

Konstitution Der mit Hilfe der chemischen Zeichensprache darstellbare Aufbau eines Moleküls aus Atomen. Es entstehen Konstitutionsformeln.

Konstitutionsisomere Verbindungen, die dieselbe Summenformel, aber eine unterschiedliche Anordnung der Atome aufweisen, erkennbar an unterschiedlichen Bindungsverhältnissen.

Konzentrationskette Elektrochemische Zelle, deren Halbzellen gleiche Elektroden und Elektrolyte aufweisen. Die ↗ EMK kommt durch unterschiedliche Elektrolytkonzentrationen zustande.

Koordinationszahl Zahl, die angibt, wie viele ↗ Liganden sich um das ↗ Zentral-Ion in einem definierten ↗ Metallkomplex anordnen lassen.

koordinative Bindung Chemische Bindung mit elektrostatischen und kovalenten Anteilen zwischen einem ↗ Liganden mit einsamem Elektronenpaar (Donator, Lewis-Base) und einem Zentral-Ion mit Elektronenlücke (Akzeptor, Lewis-Säure).

Korrosion Zerstörung von ↗ Metallen durch äußere Einwirkungen, z.B. durch Sauerstoff, Salze, Säuren oder Basen, Mikroorganismen.

kovalente Bindung Zusammenhalt von Atomen durch die Bildung gemeinsamer Elektronenpaare. Synonyma: Atombindung, Elektronenpaarbindung.

Kristallgitter Sich wiederholendes dreidimensionales Muster, nach dem die Bausteine (Moleküle, Ionen, Atome) in einem kristallinen Feststoff angeordnet sind.

kristallin Bezeichnung für Festkörper, die ein ↗ Kristallgitter bilden.

Kristallisation Bildung von Kristallen in Lösungen oder Schmelzen, ausgehend von Kristallkeimen.

Kronenether Cyclische ↗ Ether mit mehreren Ethergruppen, komplexieren z.B. Alkali-Ionen.

Lactam Cyclisches ↗ Amid, das entsteht, wenn Carboxyl- und NH_2-Gruppe desselben Moleküls unter Wasseraustritt reagieren.

Lacton Cyclischer ↗ Ester, der entsteht, wenn Carboxyl- und alkoholische OH-Gruppe desselben Moleküls und unter Wasseraustritt reagieren.

Lambert-Beer-Gesetz Beschreibt die Abnahme der Lichtintensität eines Lichtstrahls beim Durchqueren einer Probe in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Konzentration des absorbierenden Stoffes.

Legierung Sammelbezeichnung für metallische Werkstoffe aus zwei und mehr Metallen, besitzt andere Eigenschaften als die Einzelmetalle (Beispiel: Edelstahl).

Ligand Anion oder Molekül mit einem ↗ freien Elektronenpaar, mit dem es sich an ein ↗ Zentral-Ion bindet.

Liganden-Austauschreaktion Reaktion an ↗ Metallkomplexen durch Austausch eines ↗ Liganden durch einen anderen.

Lipid-Doppelschichtmembran (Bilayer) Typischer Aufbau biologischer Membranen in wässrigem Milieu aus ↗ amphiphilen Lipidmolekülen.

Lipide Sammelbezeichnung für Biomoleküle, die ↗ hydrophob sind (Beispiel: Triacylglycerine).

lipophil Eigenschaft von Stoffen, die sich in Fetten, Ölen oder apolaren Lösungsmitteln lösen. Lipophile Stoffe sind ↗ hydrophob.

lipophob Eigenschaft von Stoffen, die sich bevorzugt in hydrophilen Lösungsmitteln lösen.

Löslichkeit Menge eines Stoffes, die sich in einer bestimmten Menge Lösungsmittel bei gegebener Temperatur lösen lässt. Angabe z.B. in g/mL.

Löslichkeitsprodukt Aus dem ↗ Massenwirkungsgesetz abgeleitet, wird durch das Produkt der Konzentrationen der Ionen in einer ↗ gesättigten Salzlösung beschrieben.

Lösungsenthalpie Die beim Lösen eines Stoffes in einem Lösungsmittel freigesetzte oder verbrauchte Energie.

MALDI Abk. für engl. *matrix-assisted laser desorption ionization*. Ionisationsmethode in der ↗ Massenspektrometrie z.B. für ↗ Proteine.

Massenspektrometrie Bestimmung der relativen Molekülmasse organischer Verbindungen nach deren Ionisation in der Gasphase und Auftrennung der gebildeten Ionen in elektromagnetischen Feldern nach Masse und Ladung.

Massenwirkungsgesetz (MWG) Gilt für ein im chemischen Gleichgewicht befindliches homogenes Reaktionssystem. Das Produkt der ↗ Stoffmengenkonzentration der Produkte divi-

diert durch das Produkt der Stoffmengenkonzentration der Edukte ist bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck konstant (Gleichgewichtskonstante *K*).

mehrprotonige Säure Säure, die mehr als ein Proton abgeben kann.

mehrzähniger Ligand (Chelator) Ligand mit zwei oder mehr Donatoratomen, die Ligandenplätze am Zentral-Ion besetzen.

Membranpotenzial Elektrisches Potenzial an einer semipermeablen Membran durch ungleiche Verteilung negativ oder positiv geladener Ionen innen und außen.

Mercaptan ↗ Thiol.

***meso*-Form** ↗ Diastereomer einer chiralen organischen Verbindung, die eine molekulare Symmetrie aufweist und deswegen optisch inaktiv ist (z.B. *meso*-Weinsäure).

Mesomerie (Resonanz) Begriff für die Erscheinung, dass sich Verbindungen mit Doppelbindungen oder Aromaten in einem energiearmen Zustand befinden, der sich nicht durch eine einzige Formel darstellen lässt. Verschiedene sog. Grenzstrukturen beschreiben das Resonanzhybrid, es ist um die sog. Mesomerieenergie energieärmer als die Grenzstrukturen für sich.

Metall Elemente mit ↗ metallischer Bindung, erkennbar u. a. an Metallglanz, guter elektrischer Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit.

metallische Bindung Bindung zwischen Metallatomen im Metallgitter, bewirkt durch die delokalisierten Valenzelektronen („Elektronengas"), die sich relativ frei zwischen den positiv geladenen Atomrümpfen bewegen können.

Metallkomplex Chemische Verbindung, in der ein Metall-Kation (↗ Zentral-Ion) mit Molekülen oder Anionen (↗ Liganden) verknüpft ist.

Michaelis-Menten-Gleichung Beschreibt kinetische Eigenschaften eines Enzyms, wobei die Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes und die Geschwindigkeit der Produktbildung eine Rolle spielen.

Mizelle Kugel-, scheiben- oder stabförmige Zusammenlagerung von Molekülen mit ↗ amphiphilen Eigenschaften in Wasser, Assoziationskolloid.

Modifikationen Unterschiedlich kristallisierende Zustandsformen mit unterschiedlichen Kristallstrukturen von Elementen oder Verbindungen. Modifikationen unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften, nicht in den chemischen.

Mol Basiseinheit der Stoffmenge *n*; die Stoffmenge 1 mol eines Elementes/einer Verbindung enthält genauso viele Teilchen, wie Atome in 12 g Kohlenstoff (Nuclid $^{12}_{6}C$) enthalten sind. (↗ Avogadro-Konstante).

molare Masse Die molare Masse, auch als Molmasse (M_m) bezeichnet, ist die Molekülmasse (M_r) in Gramm, hat also die Einheit $g \cdot mol^{-1}$.

Molarität ↗ Stoffmengenkonzentration.

Molekül Aus zwei oder mehr gleichartigen oder aus verschiedenen Atomen zusammengesetztes kleinstes Teilchen einer Substanz.

Molekülmasse (M_r) die Masse eines Moleküls ergibt sich aus der Summe der Massen der am Aufbau eines Moleküls enthaltenen Atome. Die Masseneinheit ist u. 1 u entspricht $^1/_{12}$ der Masse eines 12C-Atoms. Statt u wird auch die Einheit Dalton (Da) verwendet.

Molekül-Orbital (MO) Wellenfunktion zur Beschreibung der Elektronen eines Moleküls. Ergibt sich durch Überlappen der Atom-Orbitale (AO) aller Atome eines Moleküls.

Molvolumen Volumen, das 1 Mol eines Gases bei 0 °C und 1013 hPa einnimmt, es beträgt für ein ideales Gas 22,414 L.

Monosaccharid ↗ Kohlenhydrat aus einem Zuckerbaustein (Beispiel: D-Glucose).

MRT Abk. für Magnet-Resonanz-Tomographie.

Mykotoxine Von Pilzen produzierte giftige Substanzen, die Nahrungsmittel und Tierfutter belasten können.

NAD^+ Nicotin-Adenin-Dinucleotid (oxidierte Form), kann im Stoffwechsel Wasserstoff als Hydrid-Ion aufnehmen.

NADH Reduziertes Nicotinamid-adenin-dinucleotid, Reduktionsmittel im Stoffwechsel, überträgt Hydrid-Ionen auf die zu reduzierende Substanz.

Nebengruppen Enthalten die sog. ↗ Übergangsmetalle. Gruppen von Elementen, deren Atome eine inkomplette *d*-Schale aufweisen (Bezifferung im ↗ Periodensystem: 3 – 12).

Nernst-Gleichung Gleichung zur Berechnung des Elektrodenpotenzials einer elektrochemischen Halbzelle, die nicht den Standardbedingungen entspricht, insbesondere wenn die Elektrolytkonzentrationen von 1 mol/L abweichen.

Nernst-Verteilungsgesetz Mathematischer Ausdruck für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren ↗ Phasen.

Neutralisation Bezeichnung für die in wässriger Lösung vorgenommene Umsetzung gleicher Stoffmengen Säure und Base zu den Produkten Salz und Wasser. Die Neutralisation ist am ↗ Äquivalenzpunkt erreicht.

Neutralisationsenthalpie Bei der ↗ Neutralisation freigesetzter Energiebetrag.

Neutralpunkt Bei einer Säure-Base-Titration derjenige Punkt, bei dem die Testlösung pH = 7 erreicht.

Neutron Ungeladenes Elementarteilchen, Baustein des Atomkerns.

Nichtmetall Elemente, denen die typischen Metalleigenschaften fehlen.

Niederschlag Feststoff, der sich bei einer ↗ Fällungs-Reaktion aus der Lösung abscheidet.

NMR (engl. *nuclear magnetic resonance*) Methode zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen durch Messung von Atomkernen (^1H, ^{13}C), die in starken Magnetfeldern zur Resonanz gebracht werden.

Nomenklatur International verbindliche Systematik für die Benennung chemischer Verbindungen (IUPAC-Nomenklatur).

Normaldruck Der bei 0 °C in Höhe des Meeresspiegels gemessene Luftdruck (1,013 bar oder 1013 hPa oder 760 Torr).

Normalpotenzial Potenzialdifferenz zwischen der Normalwasserstoffelektrode und einer standardisierten Halbzelle (z. B. Metallelektrode, die bei 25 °C in eine 1 M Salzlösung eintaucht).

Normalwasserstoffelektrode Standard-Bezugselektrode zur Bestimmung von Normalpotenzialen. Die ↗ Halbzelle besteht aus einer Platinelektrode, die in eine Säure (pH = 0) eintaucht und von Wasserstoff bei 25 °C und 1013 hPa Druck umspült wird.

Nucleinbasen Heterocyclische, aromatische ↗ Purin- und ↗ Pyrimidinbasen, die Bausteine der ↗ RNA und ↗ DNA sind (Adenin und Thymin/Uracil, Guanin und Cytosin).

Nucleinsäure Sammelbezeichnung für ↗ Biopolymere, die in allen Zellen vorkommen und für die Weitergabe von Erbmerkmalen verantwortlich sind (Beispiele: ↗ DNA, ↗ RNA)

Nucleophil Teilchen oder Gruppe mit einem freien ↗ Elektronenpaar, das mit diesem bei einer chemischen Reaktion die Bildung einer ↗ kovalenten Bindung bewirkt.

Nucleophilie Tendenz eines ↗ Nucleophils zu einem nucleophilen Angriff im Vergleich zu anderen Nucleophilen. Kinetische Größe.
Nucleosid Sammelbezeichnung für N-Glykoside aus ↗ Nucleinbasen und D-Ribose oder 2-Desoxy-D-ribose.
Nucleotid Phosphorsäureester eines ↗ Nucleosids (Beispiel: Adenosinmonophosphat, AMP).
Nuklid Bezeichnung für eine Atomsorte, bei der Ordnungszahl und Massenzahl festliegen.
Oberflächenspannung Maß für die auf eine Verkleinerung der Oberfläche einer Flüssigkeit zielenden Kräfte an der Grenze zwischen einer Flüssigkeit und einer Gasphase.
offenes System Bezeichnung für ein Reaktionssystem, das Energie und Materie mit der Umgebung austauschen kann.
Oktettregel Bestreben der Atome eines Elementes, durch die Ausbildung von Ionen oder von ↗ kovalenten Bindungen auf der Valenzschale die Elektronenkonfiguration s^2p^6 (Achterschale) zu erreichen.
Olefin ↗ Alkene.
Oligopeptid Niedermolekulares Peptid mit weniger als 20 ↗ Aminosäuren.
Orbital Wellenfunktion eines Elektrons in einem Atom oder Molekül. Auch als Ladungswolke bezeichnet oder als Raum, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons zwischen 0 und 1 liegt.
Ordnungszahl Gibt die Stellung eines Elements im ↗ Periodensystem an, entspricht der ↗ Kernladungszahl.
Osmolarität Wirksame osmotische Konzentration z.B. von Blut oder einer Salzlösung in osmol/L.
Osmose Bezeichnung für Vorgänge an einer semipermeablen Membran. Die Diffusion von Lösungsmittelmolekülen erfolgt in Richtung der konzentrierteren Lösung; in einem geschlossenen System kommt es dort zur Druckerhöhung (osmotischer Druck).
Osteosynthese Operative Verbindung von mehreren Knochen oder Knochenfragmenten unter Verwendung geeigneter ↗ Biomaterialien, die den Heilungsprozess fördern.
Oxidation Bei einem Redoxprozess die Teilreaktion, bei der ein Stoff Elektronen abgibt.
Oxidationsmittel Verbindung, die im Verlauf einer Redoxreaktion Elektronen aufnimmt, d.h. reduziert wird, und dadurch die ↗ Oxidation eines Partners bewirkt.
Oxidationsstufe (Oxidationszahl) Hilfsgröße, durch deren Änderung man bei komplexen Systemen leichter erkennen kann, ob eine Oxidation oder Reduktion stattgefunden hat.
Oxim Organische Verbindung mit einer –C=N–OH-Gruppe. Entsteht bei der Reaktion von ↗ Aldehyden oder ↗ Ketonen mit Hydroxylamin.
Ozon Modifikation des Sauerstoffs (O_3).
Partialladung (δ^+, δ^-) Die bei einer ↗ polarisierten Atombindung wegen der unsymmetrischen Ladungsverteilung dem Bindungspartner mit der höheren (niedrigeren) ↗ Elektronegativität zugewiesene negative (positive) „Ladung".
Passivierung Bildung einer Oxidschicht auf einer Metalloberfläche. Das darunter liegende Metall ist vor ↗ Korrosion geschützt.
Pauli-Prinzip Bei einem Atom dürfen niemals mehr als zwei ↗ Elektronen ein ↗ Orbital besetzen und diese beiden müssen sich in ihrem Spin unterscheiden. Anders ausgedrückt: Es gibt in einem Atom kein Elektron, das einem anderen in allen ↗ Quantenzahlen gleich ist.
Pentose ↗ Monosaccharid mit fünf C-Atomen.
Peptidbindung Amidbindung zwischen ↗ Aminosäuren.
Periode Bezeichnung für eine der sieben waagerechten Reihen im ↗ Periodensystem.
Periodensystem Systematische Einordnung aller chemischen Elemente in ein Raster aus Perioden und Gruppen.
Peroxide Gruppenbezeichnung für sehr reaktive Disauerstoff-Verbindungen (Beispiel: R–O–OH).
Pestizid Chemische Substanz (häufig chlorhaltig) zur Vernichtung unerwünschter Pflanzen oder tierischer Schädlinge.
PET Abk. für Positronen-Emissions-Tomographie.
Phase Bezeichnung für eine homogene Zustandsform der Materie.
Phasenumwandlung Übergang von einem ↗ Aggregatzustand (Phase) in einen anderen unter Verbrauch oder Freisetzung von Energie.
Phenylrest Vom Benzol durch Verlust eines H-Atoms abgeleiteter Rest (C_6H_5–).
Phosphatgruppe Von der Phosphorsäure (H_3PO_4) abgeleitete Anionen, in der Biochemie auch die als Ester oder Anhydrid gebundenen Phosphatreste.
Phosphat-Puffer Pufferlösung, die als ↗ Elektrolyte Natriumdihydrogenphosphat (NaH_2PO_4) und Dinatriumhydrogenphosphat (Na_2HPO_4) enthält.
Phospholipid Lipide, die mit Phosphorsäure verestert sind. Je nach Alkoholkomponente spricht man z.B. von Glycero- oder Sphingophospholipiden. Der lipophile Strukturteil kommt durch langkettige Kohlenwasserstoffreste (z.B. durch Veresterung mit ↗ Fettsäuren) ins Molekül.
Phosphorsäureanhydrid Verbindung, die durch Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen Phosphorsäure oder zwischen Phosphorsäure und einer ↗ Carbonsäure (gemischtes Anhydrid) entsteht.
Phosphorsäureester Sammelbezeichnung für Derivate der Phosphorsäure, wenn mindestens ein H-Atom durch eine ↗ Alkyl- oder ↗ Arylgruppe ersetzt ist.
Photometrie Methode der ↗ UV-Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung der Konzentration eines gelösten Farbstoffs. Gemessen wird die Lichtabsorption bei konstanter Wellenlänge.
pH-Optimum Am pH-Optimum einer wässrigen ↗ Pufferlösung ist die ↗ Pufferkapazität gegenüber Säuren und Basen gleich gut, es wird durch den ↗ pK_s-Wert der schwachen Säure bestimmt ($pH = pK_s \pm 1$). Bei Enzymen bezeichnet man den ↗ pH-Wert, bei dem die Aktivität des Enzyms am größten ist, als pH-Optimum.
pH-Papier Ein mit pH-Indikatoren versetztes Papier, das nach Eintauchen in eine Lösung durch Farbumschläge die schnelle pH-Wert-Bestimmung ermöglicht.
pH-Wert Maßzahl für die ↗ Acidität einer Lösung, definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration ($pH = -\lg [H^{\oplus}]$), in wässriger Lösung ist es die Konzentration der ↗ Hydronium-Ionen.
pK_s-Wert Maßzahl für die Stärke einer Säure in verdünnter wässriger Lösung, definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K_s ($pK_s = -\lg K_s$).
pOH-Wert Maßzahl für die Basizität einer Lösung, definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Hydroxid-Ionenkonzentration ($pOH = -\lg [OH^{\ominus}]$).
polarisierte Atombindung ↗ Kovalente Bindung zwischen zwei Atomen, die sich in ihrer Elektronegativität unterscheiden.
Polyen ↗ Alken mit drei oder mehr ↗ Doppelbindungen.

Polymer Sammelbezeichnung für makromolekulare Stoffe, die aus Monomermolekülen entstanden sind.

Polymerisation Sammelbezeichnung für Prozesse, in denen einfache Moleküle (Monomere) durch wiederholte Ausbildung ↗ kovalenter Bindungen zu größeren Molekülen (Polymeren) zusammentreten.

Polynucleotid Polymere aus mehr als zehn über 3',5'-Phosphodiesterbrücken verknüpften ↗ Nucleotiden.

Polypeptid Sammelbezeichnung für Peptide mit 20–50 ↗ Aminosäuren (Molmassen: 2000–5000 Da).

Polysaccharid Sammelbezeichnung für lineare oder verzweigte höhermolekulare ↗ Kohlenhydrate (↗ Biopolymere), die durch Kondensation von ↗ Monosacchariden entstehen.

Positron Antiteilchen des ↗ Elektrons. Positiv geladenes Elementarteilchen mit der Masse eines Elektrons.

primäres C-Atom C-Atom, das nur an ein weiteres C-Atom direkt gebunden ist.

Primärstruktur Aufeinanderfolge von Bausteinen in einem Polymer, bei Peptiden auch als ↗ Sequenz der Aminosäuren bezeichnet.

Prinzip des kleinsten Zwanges (Prinzip von Le Châtelier) Es beschreibt die Tatsache, dass ein im Gleichgewicht befindliches System auf äußeren Zwang (z. B. Druck- oder Temperaturerhöhung) so reagiert, dass es dem Zwang ausweicht und sich ein neues Gleichgewicht einstellt.

prochiral Bezeichnung für ein trigonales oder tetraedrisches C-Atom, das durch einen Reaktionsschritt chiral werden kann.

Produkt Stoffliches Ergebnis einer chemischen Reaktion.

Protein (Eiweiß) Sammelbezeichnung für ↗ Biopolymere, die aus mehr als 100 ↗ Aminosäuren durch Ausbildung von ↗ Peptidbindungen hervorgehen. Proteine haben verschiedene Funktionen (Beispiel: ↗ Enzyme).

Proton Positiv geladenes Elementarteilchen, Baustein des Atomkerns. Wird aus Säuren freigesetzt (Wasserstoffion $H^{\oplus}$).

Pteridin Bicyclischer ↗ Heterocyclus in der Folsäure.

Pufferbereich pH-Bereich, in dem ein Puffersystem am wirkungsvollsten eingesetzt werden kann ($pH = pK_s + -1$).

Puffer-Gleichung (Henderson-Hasselbalch) Gleichung zur Berechnung des pH-Wertes einer wässrigen ↗ Pufferlösung bei Vorgabe der Konzentrationen der ↗ Elektrolyte.

Pufferkapazität Gleiche Volumina verschieden konzentrierter ↗ Pufferlösungen unterscheiden sich in ihrer Pufferkapazität (nicht aber im pH-Wert). Die Pufferkapazität definiert die Menge Säure bzw. Base, die eine gegebene Pufferlösung abfangen kann, ohne dass sich der pH-Wert um mehr als ± 0,1 Einheiten ändert.

Pufferlösung Wässrige Lösung einer schwachen Säure oder Base und deren konjugierter Base bzw. Säure. Solche Lösungen ändern ihren pH-Wert bei Zugabe starker Basen oder Säuren nur wenig.

Purin-Base Stickstoffhaltige, bicyclische Base mit anelliertem ↗ Pyrimidin- und Imidazolring (Beispiele: Adenin und Guanin), Baustein von ↗ Nucleotiden und ↗ Nucleinsäuren.

Pyranose ↗ Monosaccharid, das als cyclisches ↗ Halbacetal vorliegt und dabei einen sechsgliedrigen Ring mit einem Sauerstoffatom ausbildet.

Pyrimidin-Base Stickstoffhaltige Base (Beispiele: Thymin, Uracil, Cytosin), Baustein von ↗ Nucleotiden und ↗ Nucleinsäuren.

Quantenzahlen Zahlen, die sich aus quantenmechanischen Berechnungen von Atomen ergeben und sich auf die Energieniveaus und Zustände der Elektronen beziehen. Es gibt Haupt-, Neben-, Magnet- und Spinquantenzahlen.

quartäres C-Atom C-Atom, das mit vier C-Atomen direkt verbunden ist.

Quartärstruktur Dreidimensionale Struktur eines ↗ Proteins, das aus mehreren Untereinheiten besteht.

***R,S*-Nomenklatur** Symbole zur Kennzeichnung der ↗ Konfiguration eines ↗ Chiralitätszentrums auf der Basis genauer Regeln.

Racemat Äquimolares Gemisch eines ↗ Enantiomerenpaares, die Lösung zeigt keine optische Aktivität, Synonym: racemische Verbindung.

Radikal Atome, Ionen oder Moleküle mit mindestens einem ungepaarten Elektron (Beispiele: $CH_3\bullet$, $\bullet OH$).

Radikalfänger Verbindung, die reaktive ↗ Radikale abfängt und so unschädlich macht.

Radioaktivität Eigenschaft von Atomkernen, sich ohne äußere Einwirkung (spontan) unter Abgabe von energiereichen Teilchen oder von energiereicher Strahlung in einen anderen Atomkern umzuwandeln.

Radioisotop Isotop eines chemischen Elementes, das radioaktiv ist (z. B. ^{3}H, ^{14}C, ^{125}I).

Reaktionsenthalpie (ΔH) Energie, die als Wärme bei einer chemischen Reaktion aufgenommen oder abgegeben werden kann. Einheit: kJ/mol.

Reaktionsentropie (ΔS) Entropieänderung im Verlauf einer chemischen Reaktion. Einheit: $kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Reaktionsgeschwindigkeit Bez. für den zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion. Gemessen werden Ab- und Zunahme der ↗ Edukte bzw. ↗ Produkte.

Reaktionsmechanismus Detaillierte Beschreibung der Prozesse, nach denen eine chemische Reaktion auf molekularer Ebene abläuft.

Reaktionsordnung Beschreibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Reaktanten; mathematisch die Summe der Exponenten der Konzentrationen im Geschwindigkeitsgesetz.

Reaktivität Bereitschaft eines Teilchens, eine Reaktion einzugehen.

Redoxpaar Durch Elektronentransfer ineinander überführbare Komponenten, die Teil einer Redoxreaktion sind (z.B. $Mg/Mg^{2\oplus}$, $2\,Cl^{\ominus}/Cl_2$).

Redoxpotenzial Elektrisches Potenzial einer ↗ Halbzelle (E in Volt) in Bezug auf die ↗ Normalwasserstoffelektrode.

Reduktion Bei einem Redoxprozess die Teilreaktion, bei der ein Stoff Elektronen aufnimmt.

Reduktionsmittel Verbindung, die im Verlauf einer Redoxreaktion Elektronen abgibt, d.h. oxidiert wird, und dadurch die ↗ Reduktion eines Partners bewirkt.

Reduktionspotenzial In der ↗ Spannungsreihe durch das Vorzeichen der ↗ Normalpotenziale festgelegte Richtung, in der ein Redoxgleichgewicht betrachtet wird.

reduzierende Zucker Zucker mit freier anomerer Hydroxygruppe, der z.B. $Cu^{2\oplus}$ in ↗ Fehling-Lösung reduziert.

Reinstoff Bezeichnung für eine einheitliche chemische Verbindung.

Resonanz ↗ Mesomerie, Kernresonanz.

Retentionszeit (t_R) Ausdruck für das Elutionsverhalten einer Substanz bei der Chromatographie (GC, HPLC). Es ist die Zeit, die die Probe benötigt, um eine Chromatographiesäule zu durchlaufen. Unter standardisierten Bedingungen kann die Retentionszeit der Identifizierung von Verbindungen dienen.

Retinoide Bezeichnung für physiologisch aktive Vitamin A-Derivate (Retinol, Retinal, Retinsäure).

reversible Reaktion Bezeichnung für eine chemische Reaktion, die umkehrbar ist, es stellt sich das sog. chemische Gleichgewicht ein.

R_f-Wert Ausdruck für das Laufverhalten einer Substanz bei der Dünnschichtchromatographie unter standardisierten Bedingungen, definiert als der Quotient aus der Laufstrecke der Verbindung und der der Lösungsmittelfront.

RNA Abkürzung für Ribonucleinsäure (*ribonucleic acid*); ↗ Polynucleotid mit D-Ribose als Baustein.

ROS Abk. für engl. *reactive oxygen species*. Reaktive Sauerstoffradikale, die z. B. in der ↗ Atmungskette auftreten.

Säure Protonendonator (nach ↗ Brönsted).

Salz Verbindung, die im festen Zustand aus Ionen aufgebaut ist.

Salzbrücke (Salzschlüssel) Durch die Ionen einer Salzlösung leitend gewordene Brücke zwischen zwei Elektrolytlösungen.

Satz von Hess Die Enthalpieänderung ΔH eines Prozesses ist die Summe der Enthalpieänderungen der Teilprozesse.

schmelzen Übergang eines Stoffes vom festen in den flüssigen Zustand.

Schmelzpunkt (Fp, Schmp.) Temperatur, bei der ein Stoff vom festen in den flüssigen ↗ Aggregatzustand übergeht. Der Schmelzpunkt ist für reine Stoffe bei gegebenem Druck eine charakteristische Eigenschaft.

Schmelzwärme (Schmelzenthalpie) Wärmemenge in kJ/mol, die zum Schmelzen eines Stoffes am Schmelzpunkt aufgebracht werden muss.

Schutzgruppe Organischer Rest, der vorübergehend an eine bestimmte funktionelle Gruppe eines polyfunktionellen Moleküls gebunden wird, damit diese nicht reagiert.

schwache Base Base, die in wässriger Lösung nur unvollständig ↗ dissoziiert.

schwache Säure Säure, die in wässriger Lösung nur unvollständig ↗ dissoziiert.

Schwefelsäureester Sammelbezeichnung für Derivate der Schwefelsäure, wenn mindestens ein H-Atom durch eine Alkyl- oder Arylgruppe ersetzt ist.

Seife Wasserlösliche, waschaktive Substanz mit ↗ amphiphilen Eigenschaften (Beispiel: Alkalisalze langkettiger Fettsäuren).

sekundäres C-Atom C-Atom, das an zwei weitere C-Atome direkt gebunden ist.

Sekundärstruktur Lokale räumliche Anordnung einer Peptidkette durch Ausbildung von ↗ Wasserstoffbrückenbindungen (z.B. β-Faltblatt, α-Helix).

Semichinon Radikalische ↗ Zwischenstufe bei der Oxidation eines Hydrochinons zum Chinon.

semipermeable Membran Membran, die für kleinere Teilchen (Ionen, Moleküle wie Wasser) durchlässig ist, für größere (z.B. Proteine) jedoch nicht.

Sequenz Primärstruktur bei Peptiden, Abfolge der ↗ Aminosäuren in der Peptidkette.

Sesselform ↗ Konformation des Cyclohexans.

Siedepunkt (Kp, Sdp.) Temperatur, bei der ein Stoff vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand übergeht. Der Siedepunkt ist für reine Stoffe bei gegebenem Druck charakteristisch.

Silikon Silicium-basierte, synthetische Polymere, in denen die Siliciumatome untereinander mit Sauersoff verknüpft sind und zusätzliche organische Reste tragen (Polyorganosiloxane).

Spannungsreihe Liste für die chemischen Elemente und redoxaktive Verbindungen nach zunehmendem ↗ Normalpotenzial.

Spezifische Drehung $[\alpha]_D$ Molekülspezifischer Wert für eine optisch aktive Verbindungen, die unter festgelegten Bedingungen die Ebene von linear polarisiertem Licht beim Durchtritt durch eine Lösung dreht.

Spurenelemente In lebenden Organismen nur in Spurenanteilen vorkommende chemische Elemente, die für den Organismus jedoch lebenswichtig (essentiell) sind.

Stärke ↗ Biopolymer aus α-D-Glucose in 1,4- (Amylose) sowie 1,4- und 1,6-glykosidischer Bindung (Amylopektin).

starke Base Base, die in wässriger Lösung vollständig dissoziiert, so dass pOH = $-\lg c$(Base).

starke Säure Säure, die in wässriger Lösung vollständig dissoziiert, so dass pH = $-\lg c$(Säure).

Steran Tetracyclischer Kohlenwasserstoff. Grundgerüst der ↗ Steroide.

Stereoisomere Verschiedene Verbindungen mit demselben Bindungsmuster, aber unterschiedlicher räumlicher Anordnung der Atome (Beispiel: ↗ Konfigurationsisomere oder ↗ Konformere).

Stereozentrum C-Atom mit vier verschiedenen Substituenten, Synonyma: ↗ Chiralitätszentrum, asymmetrisches C-Atom.

Steroide Gruppenbezeichnung für tetracyclische Verbindungen, die sich vom Cholesterin ableiten, einige Vertreter sind Hormone (Beispiel: Testosteron).

Stöchiometrie Lehre von der mengenmäßigen Zusammensetzung chemischer Verbindungen aus den Elementen und Berechnung von Massen- und Ladungsverhältnissen chemischer Reaktionen.

Stoffmenge (*n*) Die Einheit für die Stoffmenge ist das Mol. 1 mol eines Elements oder einer Verbindung enthält $6{,}02 \cdot 10^{23}$ (↗ Avogadro-Konstante) Atome bzw. Moleküle. Kennt man die Masse m (in g) einer Verbindung, so ergibt sich die Stoffmenge, indem man m durch die ↗ molare Masse M_x (in g · mol^{-1}) der Verbindung dividiert.

Stoffmengenkonzentration Definiert als Quotient aus der Stoffmenge n und dem Volumen V, $c = \frac{n}{V}$ (in mol · L−1).

Stoffumwandlung Transformation eines Stoffes in einen anderen im Verlauf einer chemischen Reaktion.

Strukturformel (Konstitutionsformel) Chemische Zeichensprache, die sichtbar macht, wie die Atome eines Moleküls miteinander verbunden sind.

Sublimation Übergang eines Stoffes vom festen in den gasförmigen Aggregatzustand, ohne dass bei der Phasenumwandlung der flüssige Zustand auftritt.

Substituent Ein Atom oder eine Gruppe von Atomen an einem Kohlenwasserstoffgrundgerüst (Beispiel: –OH, –CHO, $-NO_2$).

Substitutionsreaktion Bezeichnung für eine Reaktion, bei der in einem Molekül ein Atom oder eine Gruppe formal durch eine andere Gruppe ersetzt wird. Eine Substitution kann vom Mechanismus her radikalisch, nucleophil oder elektrophil ablaufen.

Sulfensäure Organische Säure der allgemeinen Formel R–S–OH.

Sulfide ↗ Thioether.

Sulfonierung Einführung einer $-SO_3H$-Gruppe in eine organische Verbindung unter Bildung einer ↗ Sulfonsäure.

Sulfonium-Ion Bezeichnung für positiv geladenen dreibindigen Schwefel.

Sulfonsäure Organische Verbindung mit einer $-SO_3H$-Gruppe.

Sulfonsäureamid (Sulfonamid) Schwefelsäurederivat mit der allgemeinen Formel $R-SO_2-NH_2$, Sammelbezeichnung für Verbindungen mit antibakteriellen Eigenschaften, abgeleitet vom 4-Amino-benzolsulfonsäureamid.

Summenformel (Brutto-, Molekülformel) Stöchiometrische Zusammensetzung einer Verbindung durch Angabe von Art und Anzahl der beteiligten Elemente (z.B. H_2SO_4, C_6H_{12}).

Suspension Bezeichnung für ein ↗ heterogenes System aus Feststoffteilchen, die in einer Flüssigkeit fein verteilt sind.

Szintigraphie Bildgebende nuklearmedizinische Untersuchungsmethode mit Hilfe kurzlebiger ↗ Radioisotope, die dem Patienten in geeigneter Form verabreicht werden.

Tautomere ↗ Konstitutionsisomere, die sich unter Verschiebung eines Protons und Umgruppierung der Bindungselektronen ineinander umwandeln (Beispiel: Keto-Enol-Tautomerie).

Temperatur (T), absolut Temperaturskala in der Einheit Kelvin (K), beginnend beim absoluten Nullpunkt.

Terpene Pflanzliche Aromastoffe, deren Grundgerüst aus Isopren-Einheiten aufgebaut wird.

tertiäres C-Atom C-Atom, an dem drei C-Atome direkt gebunden sind.

Tertiärstruktur Dreidimensionale Struktur eines ↗ Biopolymers.

Tetraeder Von vier Dreiecksflächen begrenzter Körper. Im Methan weisen die vier vom C-Atom ausgehenden Bindungen in die Ecken eines Tetraeders.

Tetrapyrrol-System Verbindung, bestehend aus vier durch Methin- oder Methylengruppen verbrückten Pyrrolringen. Wichtiges Grundgerüst für z. B. Vitamin B_{12}, Häm, Cytochrom.

Thermodynamik Beschreibung der Gesetze für Energieänderungen, die chemische Vorgänge begleiten.

thermodynamische Kontrolle Liegt vor, wenn bei einer Reaktion, die zu mehreren Produkten führen kann, vorwiegend das thermodynamisch stabilste Produkt entsteht.

Thioether (Sulfide) Organische Verbindung mit zweibindigem Schwefel, der Alkyl- oder Arylreste trägt (R^1-S-R^2).

Thiol (Mercaptan) Organische Verbindung, die eine $-SH$-Gruppe enthält (Anion: Thiolat).

Titration Bezeichnung für eine Analysenmethode, bei der man das ↗ Titrationsmittel aus einer Bürette in die Testlösung tropfen lässt, bis der Endpunkt einer Reaktion erreicht ist.

Titrationskurve Graphische Darstellung des pH-Wertes als Funktion der zugegebenen Menge an ↗ Titrationsmittel.

Titrationsmittel Lösung mit bekannter Konzentration, mit deren Hilfe die Menge einer Verbindung in einer Testlösung bestimmt wird.

Tollens-Reagens Lösung, die den Diamminsilber-Komplex $[Ag(NH_3)_2]^{\oplus}$ enthält. Reduktionsmittel (z.B. ↗ Aldehyde) können durch Bildung eines Silberspiegels nachgewiesen werden.

***trans*-Addition** Die bei einer Addition neu eintretenden Substituenten binden von entgegengesetzten Seiten an eine ↗ Doppelbindung.

Transaminierung Austausch einer NH_2-Gruppe zwischen ↗ α-Aminosäuren und ↗ α-Ketocarbonsäuren durch Pyridoxalphosphat-abhängige Transaminasen (Aminotransferasen).

***trans*-Isomer (E-Isomer)** Bezeichnung für ↗ Konfigurationsisomere an der C=C-Doppelbindung. Die Substituenten höherer Priorität stehen sich an der Doppelbindung gegenüber.

Triacylglycerin (Triglycerid) Ester des Glycerins mit drei gleichartigen oder verschiedenen Fettsäuren.

Trockeneis Festes Kohlendioxid (Kohlensäureschnee), das bei −78,5 °C sublimiert und als Kältemittel verwendet wird.

Übergangsmetalle Anderer Ausdruck für die ↗ Nebengruppenelemente im ↗ Periodensystem.

Übergangszustand Instabile Anordnung der Reaktionspartner, die im Verlauf einer chemischen Reaktion auftritt. Im Energiediagramm einer Reaktion ist es der höchste Punkt.

Urat Salz der Harnsäure.

UV/VIS-Spektroskopie Beobachtung der Absorption von gelösten Molekülen im Spektralbereich 190–800 nm des Lichtes (ultravioletter und sichtbarer Bereich, UV/VIS).

Valenzelektronen Elektronen eines Atoms, die sich auf der äußeren Elektronenschale befinden und die Reaktivität eines Atoms bestimmen.

Valenzstrichformel Strukturformeln von Ionen oder Molekülen, in denen jedes bindende Elektronenpaar zwischen zwei Atomen durch einen Strich und jedes freie Elektronenpaar an einem Atom ebenfalls durch einen Strich markiert werden. Dabei ist die Oktettregel einzuhalten. Um dies zu erreichen, müssen in einigen Fällen Formalladungen eingeführt werden (Beispiele: Kohlenmonoxid, Sulfat, Phosphat).

Van-der-Waals-Kräfte Zwischenmolekulare Kräfte zwischen elektrisch neutralen Molekülen, die für eine Kohäsion der Stoffe verantwortlich sind und sich z. B. auf den Siedepunkt auswirken.

verbrennen Chemische Reaktion brennbarer Stoffe mit Sauerstoff.

verdampfen Übergang eines Stoffes vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand.

Verdampfungswärme (Verdampfungsenthalpie) Wärmemenge (in kJ/mol), die zum Verdampfen eines Stoffes an seinem Siedepunkt aufgebracht werden muss.

verdunsten Übergang eines Stoffes vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand unterhalb des Siedepunkts. Bei dem Vorgang wird der Umgebung Wärme entzogen.

Verteilungsgleichgewicht Gleichgewicht, das sich einstellt, wenn ein Stoff z. B. zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten verteilt wird. Für die Konzentration des Stoffes in der jeweiligen Phase gilt das ↗ Nernst-Verteilungsgesetz.

Viskosität Widerstand, den eine Flüssigkeit durch innere Reibung dem Fließen entgegensetzt.

Vitamin Niedermolekulare organische Verbindung, die für die Aufrechterhaltung von Körperfunktionen benötigt wird und mit der Nahrung aufgenommen werden muss.

Wannenform Energiereiche ↗ Konformation des Cyclohexans.

Wasserstoffbrückenbindung Schwache chemische Bindung zwischen dem H-Atom einer Gruppe X–H (Donator) und dem ↗ freien Elektronenpaar eines Partners |Y (Akzeptor).

Werkstoff Sammelbezeichnung für alle metallischen, nichtmetallischen und organischen Materialien, die der Herstellung von Gegenständen, Bauteilen, Maschinen etc. dienen.

Zentral-Ion Metall-Kation im Zentrum eines ↗ Metallkomplexes.

Zerfallskonstante Gleichgewichtskonstante K entsprechend dem ↗ Massenwirkungsgesetz beim Zerfall eines vorgegebenen ↗ Metallkomplexes. Auch als Begriff für die ↗ Halbwertszeit bei radioaktiven Elementen in Gebrauch.

Z-Isomer ↗ cis-Isomer.

Zuckeralkohol Polyhydroxyverbindung, die durch Reduktion der Carbonylgruppe aus ↗ Monosacchariden entsteht.

Zuckersäure Polyhydroxycarbonsäure, die aus ↗ Monosacchariden durch Oxidation einer der beiden terminalen Gruppen (-onsäuren oder -uronsäuren) gebildet werden. Bsp.: Gluconsäure, Glucuronsäure.

Zustandsfunktion Aus einfachen Zustandsgrößen wie Druck, Volumen, Temperatur abgeleitete thermodynamische Funktionen, wie z.B. ↗ Enthalpie (*H*), ↗ Entropie (*S*), ↗ Gibbs-Energie (*G*). Sie charakterisieren den Zustand eines Systems oder Stoffes, unabhängig davon, wie dieser Zustand erreicht wurde.

Zwischenstufe Nachweisbare Substanz, die im Verlauf einer chemischen Reaktion entsteht und wieder verbraucht wird.

Zwitterion Molekül, das zugleich positiv und negativ geladene Gruppen enthält.

Sachverzeichnis

A

Abführmittel, Bitter-/Glaubersalz 104
Abgangsgruppe
– Carbonsäurederivate 307
– nucleophile Substitution 264, 266
Abgaskatalysatoren 227
abgeschlossene Systeme, Thermodynamik 88
absoluter Nullpunkt 53
Absorption, Spektroskopie 427
Absorptionsmaxima
– UV-Spektroskopie 428
– VIS-Spektrometrie 428
Acarbose 261
Acetal 281–282
Acetaldehyd 242, 259, 280
– Aldol-Kondensation 270, 286–287
– Ethanolabbau 230, 241
Acetanhydrid 308–309, 329
Acetanilid 309
Acetat s. Acetessigsäure
Acetat-Puffer 131
Acetessigsäure (Acetat) 35, 259, 276, 287, 300, 303, 310, 329
Acetoacetat 303
Acetoacetyl-Coenzym A 276
Aceton 263, 271, 275–276, 282, 288
– in der Atemluft 276
– Siedepunkt 278
Aceton-dimethylacetal 282
Acetonurie 276
Acetophenon 215, 260, 275–276
Acetylaceton 279–280
Acetylchlorid 307
Acetylcholin 229, 258, 279, 298, 302, 316
Acetylcholinesterase 229, 298, 316
Acetylcholinesterase-Hemmer, Alzheimer-Erkrankung 372
Acetyl-Coenzym A (Acetyl-CoA) 254, 256, 279, 298, 309, 316
– Mitochondrien 162
Acetylen (s. Ethin) 212
N-Acetyl-D-galactosamin 389, 400–401
N-Acetyl-D-glucosamin (GlcNAc) 387, 389, 398, 400
N-Acetyl-D-muraminsäure 399
N-Acetyl-D-neuraminsäure (Sialinsäure) 388, 400
Acetylphosphat 307, 309–310, 326, 329–330
Acetylsalicylsäure (Aspirin®) 182, 219, 292–293, 296–297, 302, 309, 313
– IR-Spektrum 400, 432
Acetylsalicylsäure-methylester 313
achiral 334
Aciclovir 182, 392, 415
Acidität
– Carbonsäuren 298
– Lösungen 119
Actinium 17
Actinoide 17
Acylierung
– Aminosäuren 358
– Benzol 215
Acylrest, Carbonsäurederivate 305
Acylsubstitution, nucleophile
– Esterbildung 311
– Carbonsäurederivate 306
Addition 185
– 1,2-/1,4-Addition 210
Additions-Reaktionen, Alkene 206–210
Adenin 411–413
Adenosindiphosphat s. ADP
Adenosinmonophosphat s. AMP
Adenosintriphosphat s. ATP
ADH (antidiuretisches Hormon, Vasopressin) 62
ADHS (Aufmerksamkeits-Defizit-Hyperaktivitäts-Störung) 259
ADP (Adenosindiphosphat) 182, 310, 329–330
Adrenalin 185, 217, 241, 244, 246, 256, 258, 261
Adriamycin (= Doxorubicin) 389
Adsorbens 71
Adsorption
– Chromatographie 77
– Flüssigkeiten/Gase 71
– Stofftrennung 77
– Temperatur(abhängigkeit) 71
äquatoriale H-Atome, Cyclohexan 196
Äquivalentkonzentration 130
Äquivalentmasse 130
Äquivalenzpunkt
– Titration 128
– Titrationskurve, Essigsäure 133
Aerosol 64
Äther s. Ether
Ätzschorf, Säure-/Laugenverätzungen 123
Affinitätschromatographie 79
Aflatoxin B_1 314, 320
Agent Orange 262–263
Aggregatzustände 51–52
– Phasenumwandlung 51–52
Aglykon 389
$Ag(NH_3)_2$ 277
AISI 316L 420–421
aktiver Transport 72
Aktivierung, chemische Reaktionen 222
Aktivierungsenergie 224
– Alkane 200–201
– Reaktionen 224
Aktivitätskoeffizient
– Lösungen, verdünnte/konzentrierte 120
Aktivkohle 71, 81
Akzeptor
– Lewis-Säure 165
– Wasserstoffbrückenbindung 60
Akzeptorstärke, Metalle 151
Alanin 284, 319, 330, 340, 350, 356, 361, 363
– β-Alanin 331, 351
– D/L-Nomenklatur 340
Albumin 104
– Blutplasma 104
– Proteinpuffer/Pufferkapazität 136
Aldehyd-Dehydrogenase (ALDH) 241
– mitochondriale (ALDH2) 230
– zytosolische (ALDH1) 230
Aldehyde 238, 273–288
– Aldol-Kondensation 269–270
– Alkanol(e)
– – Oxidation 224
– – primäre 261, 277
– Amine, primäre, Addition 282–287
– Carbonsäuren, Oxidation 279
– Carbonylgruppe 273–274
– – Reduktion 285
– Eigenschaften/Herstellung 277–278
– Halbacetale, cyclische 383
– Hydrate 280
– Kondensation 282
– Löslichkeit 278
– Nomenklatur/Struktur 275
– Oxidationsmittel 252
– Polarisierung 274–275
– Reaktion mit Alkoholen 281–282
– Reaktivität 274–275
– Siedepunkt 277–278
– Transaminierung 288
– Wasser, Addition 280
Aldehydgruppe, Oxidation 278, 382
Aldehydhydrat 295–296
ALDH s. Aldehyddehydrogenase
Aldol 286
Aldol-Addition 286, 297, 311
Aldolase 286, 381
Aldol-Kondensation 286
– Ketone 286
Aldosen 377, 380, 382, 391
Aldotetrosen 379
Aliphate 33
aliphatische Carbonsäuren 358
aliphatische Dicarbonsäuren 297
aliphatische Ether 246
aliphatische Kohlenwasserstoffe 188–195, 261, 403
aliphatische Monocarbonsäuren 296–297
aliphatische Verbindungen 213–218
Alkadiene (s. Diene) 210–211
Alkalihalogenide 106
Alkalimetalle 18, 20, 30, 113, 186
Alkalimetrie 128
Alkalioxide 117
Alkaliradikale 186
Alkalireserve 136
– Blut 136
Alkalisalze 20
alkalische Esterhydrolyse 311
alkalische Hydrolyse, Triacylglycerine 312
Alkaloide 261, 341, 407, 409
Alkalose 113, 136
– respiratorische 136
Alkanamine 256
Alkandisäuren 297
Alkane 188–195, 233
– Aktivierungsenergie 200–201
– Autoxidation 203
– Bedeutung 194
– Bindungsbruch, homo-/heterolytischer 198–199
– Bromierung, radikalische 201
– Chlorierung 199–200
– – Kettenabbruch/-fortpflanzung 200
– – radikalische 200–201
– Doppelbindung, olefinische 184
– – Gibbs-Aktivierungsenergie($\Delta G^{\neq}$) 201
– Halogenierung, radikalische 200
– homologe Reihe 188
– Hydroxygruppe 233
– Kalotten-Modelle 191–192
– Keilstrich-Formel 191–192
– Konfomere 192
– Konformation, ekliptische/gestaffelte 193
– Konformationsisomere 192
– Konformere, Energiebarriere 193
– Konstitutionsformel 189–190
– Konstitutionsisomere 190
– Kugelstab-Modelle 191–192
– Löslichkeit 194
– Methylengruppe 188
– Molekülmodelle 191–192
– Newman-Projektion 192–193
– Nomenklatur 190–191
– Oxidation 202–204
– physikalische Eigenschaften 194
– radikalische Substitution 199–200
– Reaktionen 192, 198–204
– Reaktionsenthalpie Δ^{0} 201
– Rekombination 200
– Rotationsisomere 192
– Sägebock-Schreibweise 192
– Siedepunkt 189, 194
– Strukturformel 189
– Summenformel 188–189
– Übergangszustand 200–201
– Van-der-Waals-Kräfte 194
– Verbrennung 202
– Zickzack-Kette 193
Alkanole 233–245, 252, 254, 269
– s. a. Alkohol(e)
– n-Alkanole 236
– amphotere 236–237
– Basen 236–237
– Dehydratisierung 238–239
– Eigenschaften/Reaktionen 236–239
– einfache 220
– elektrophile Substitution 238
– Hydratisierung 239

– hydrophobe/lipophile 236
– Klassifizierung/Nomenklatur 233–235
– Löslichkeit 236
– mehrwertige 239–240
– Mesomerie 237–238
– *meta-/ortho-* bzw. *para*-Stellung 240
– niedere 240–241
– nucleophile Substitution 264–265
– Oxidation 238–239
– primäre 238–239
– – Aldehyde 277
– Reaktionsmechanismus 239
– Säuren 236–237
– sekundäre 238–239
– – Ketone 261, 277
– Siedepunkte 236
– Struktur-/Summenformel 235
– tertiäre 234–235, 238
– Wasserstoffbrückenbindung 236
Alkanoylchlorid 307
Alkansäuren 296, 298
Alkene 204–212, 254, 269
– s. a. Olefine
– Addition 206
– – von Chlorwasserstoff 206
– – Regioselektivität 207
– – von Wasser 207
– Additions-Reaktionen 199, 206–210
– Alkanole, Dehydratisierung 239
– π-/σ-Bindung 206
– Bromierung 206, 208
– C=C-Doppelbindung 205–206
– *cis*-Addition von Wasserstoff 209
– *cis-trans*-Isomerie 205
– Doppelbindung, olefinische 184
– funktionelle Gruppen 184
– Hydratisierung 206–207
– Hydrierung 208–209
– Hydrohalogenierung 206
– Isomerie, geometrische 205–206
– π-Komplex 206, 208
– Konfigurationsisomere/-isomerie 205
– Konstitution 204–205
– Nomenklatur 205
– Polymerisation 210
– Summenformel 204–205
– *trans*-Addition 208–209
– – von Brom 208–209
– unsymmetrische 207
– *Z/E*-Isomerie 205
Alkine 212
– funktionelle Gruppen 184
Alkoholat-Ion 237, 311
Alkoholdehydrogenase (ADH) 241
– Methanolaffinität/-vergiftung 241
Alkohol(e) 47, 167, 206
– s. a. Alkanole
– absoluter 241
– Acetaldehyd 230
– Acetyl-Coenzym A 316
– Addition mit Aldehyden/Ketonen 281
– amphotere 237
– Bedeutung für den Menschen 245
– Carbonyl-Doppelbindung 310
– Carbonylgruppe, Addition 281
– Ethanolgehalt 86
– funktionelle Gruppen 184
– hydrophobe/lipophile 236
– Intoleranz 230
– Lösung, wässrige, Volumenanteil 87
– Massen-/Volumenanteile 87
– mehrwertige 239–240
– niedere 240–241
– primäre 234–235
– Promille 86–87
– protonierter 207
– sekundäre, Ketone 261
– Siedepunkt 236
– Strukturformel 207, 235
– Vergällung 241
– Wasserstoffbrückenbindung 236
– Wirkungen 230
Alkoholintoleranz 230
alkoholische Gärung 241
Alkoholismus 241
Alkoholschnelltest für Autofahrer 242
Alkoholyse 307, 310
Alkoxid 237, 248
Alkoxyalkane 246
Alkoxyl-Radikal 203
Alkylamine 256
Alkylgruppen 190
Alkylhydroperoxid 203
Alkylierung, Benzol 215
Alkyloxonium-Ion 237, 239, 248
Alkylperoxyl-Radikal 203
Alkylradikal, Energiediagramm 200
Alkylsubstituenten, Kohlenwasserstoffe 190
Allergene 357
Allergien, Histamin 357
allgemeine Gaskonstante 53
allgemeines Gasgesetz 53
Allicin 253
Aloe-Emodin 290
Alternaria 314
Aluminium 20
– Herstellung, Schmelzflusselektrolyse 110
Aluminiumhydroxid, Antazida 127
Aluminiumoxid 422
Alzheimer-Demenz/-Krankheit 162, 303, 316
– Acetylcholinmangel 316
– β-Amyloid-Plaques 372
– Tauroursodeoxycholsäure (TUDCA) 303
Ameisensäure 100, 137, 241, 296, 299–300
– als Konservierungsmittel 299
– Methanolvergiftung 241
Ameisensäuremethylester 311
Amidasen 318
Amide 319
– cyclische 318
– funktionelle Gruppen 184
– Hydrolyse 318–319
Amifostin 252
Amine 47, 167, 241–246, 256–260, 319
– Aminogruppe 257
– Basizität 257
– biogene 357–358
– funktionelle Gruppen 184
– Hydrochlorid 257–258
– K_b-Wert 257
– Klassifizierung/Nomenklatur 256–257
– pK_b-Wert 257
– primäre 256, 282–287
– Salzbildung 257–258
– sekundäre 256, 265
– tertiäre 256, 263, 265
p-Aminobenzoesäure (PAB) 416
p-Aminobenzolsulfon(säure)amid 182, 328
α-Aminobuttersäure 350
γ-Aminobuttersäure (GABA) 350, 358
α-Aminocarbonsäuren 302, 329, 350
Aminoende (N-Terminus), Peptide 361
Aminogruppe
– Amine 257
– Aminosäuren 349–350
Aminolyse 307
Aminosäure-Analysator 365
Aminosäuren 182, 349–377
– α-Aminosäuren 283, 350, 353, 480
– Acylierung 358–359
– Aminogruppe 349–350
– amphotere 118, 352
– Anion/Kation 354
– basische 352, 356
– Carboxylgruppe 349
– Chelatkomplex 353–354
– Chiralität 351–352
– *D-/L*-Konfiguration 351
– Decarboxylierung 357–358
– Disulfidbrücken 370–371
– einfache 349–360
– Elektrophorese 80, 355
– Enantiomere 351
– essenzielle 351
– Esterbildung 358
– Fischer-Projektion 351–352
– funktionelle Gruppen 352
– Glykolysierung 373
– hydrophile/hydrophobe 352, 356
– isoelektrischer Punkt 355–357
– Konstitutionsisomere/-isomerie 349
– N-Acylierung 358–359
– neutrale 356
– nicht proteinogene 350
– Oligosaccharid-Strukturen 400
– Peptidbindung 360–363
– pH-Wert 352–353
– pK_S-Wert 353
– polare 356
– Polarität 352
– posttranslationale Modifikation 372–373
– Primärstruktur 360–363
– proteinogene 349–351, 376, 418
– Puffereigenschaften 355
– Raumstrukturen, Stabilisierung 354
– Salzbildung 353
– saure 352, 356
– Schmelzpunkt 352
– Sequenz 360–363
– Stereochemie 351
– Titrationskurve 354–355
– Transaminierung 283
– Tripeptide 361
– unpolare 356
– Veresterung 358–359
– wasserlösliche 68
– Zellen 62
– Zentral-Ion 353
– Zwitter-Ion 118, 352, 354
Aminosäuresequenz, Humaninsulin 373–374
Aminotransferasen 283
Ammoniak 47, 165, 256, 323
– Bindungsenergie/-länge 39
– Dissoziation 117
– Dissoziationsgleichgewicht 117, 122
– Geometrie 47
– gewinkeltes Molekül 47
– Molekülmasse 37
– Oxidationsstufe 146
– pK_s-Wert 121
– Summenformel 37, 84
– Zellgift 323
Ammoniaklösung
– pH-Wert 124–125
– wässrige 114, 128
Ammoniak-Puffer 132
Ammoniumcarboxylat 352
Ammoniumchlorid 128
– pH-Reaktion 127
Ammoniumcyanat 182
Ammoniumhydroxid 128
Ammonium-Ion 35, 166, 257
– pK_S-Wert 121
Ammoniumsalz, quartäres 258, 263
Ammoniumsulfat 36
amorphe Feststoffe 56
AMP (Adenosinmonophosphat) 411
Amphetamine (Psychostimulanzien) 259, 261
amphipathische Carbonsäuren 300
amphipathische Moleküle 325
amphiphil (s. amphipathisch) 300
Ampholyte 117–118, 352
amphoter 117
amphotere Alkanole 236–237
amphotere Aminosäuren 118, 352
Ampicillin 319
Amygdalin 395, 484
Amylasen 397
β-Amyloid-Plaques, Alzheimer-Erkrankung 372
Amylopektin 396–397
– 1,4-Verknüpfung, α-glykosidische 396
Amylose 396–397
Anandamid 318
anaphylaktischer Schock 357
angeregte Atome 11
Angina pectoris, Nitroglycerin 148
Anhydrid(e) 314
Anilin 216, 256–257, 271, 292, 309
Anilinfarben 219
Anionen 32
– Aminosäuren 354
– Blutplasma/Interzellularraum 105
– Carbonsäuren 300
– chemische Reaktionen 139
– Elektronenaffinität 32
– hydratisierte 102
– Metallkomplexe 167
– nucleophile Substitution 264
– Säuren 116
Anis 219
Anisol 246
Anisotropie, Graphit 56
Anode
– elektrochemische Zelle 150
– Elektrolyse 109
anodische Oxidation, Elektrolyse 109
Anomere
– Kohlenhydrate 383
– Methyl-*D*-glucopyranoside 388
Antazida 127
– Übersäuerung 127
Anthocyanidin 126
Anthrachinon 290
– 9,10-Anthrachinon 290
antibindende Molekülorbitale 40
antidiuretisches Hormon (ADH, Vasopressin) 62
Antihistaminika 357
Antikoagulanzien 398
Antikörper, monoklonale, Alzheimer-Erkrankung 372

Antimaterie 4
Antioxidanzien 162, 203
– s. a. Radikalfänger
– Ubichinon (Coenzym Q_{10}) 292
– Vitamin C 387
– Vitamin E 244
– Zusatz, Ether 248
Antipoden 336
Antiteilchen 4
Anziehungskräfte, elektrostatische, Ionenbindung 34
Apfelsäure 302
apikales Delta 110
aprotische Lösungsmittel 267–268, 469–470
aq 102
Aquakomplexe, Metallkomplexe 170
Aquaporine 62
Arachidonsäure 304–305, 313, 318
Arachidonylethanolamid 318
Arbeit, maximale 92
Arene 213–218
Arginase 21, 322
Arginin 322, 351
Aromate 213–218
aromatische Substitution, elektrophile, Benzol 217–218
aromatische Verbindungen 213–218
Arrhenius-Gleichung 225
Arsen 22
Artemisin, Malaria 315
Arteriosklerose, Cholesterin (= Cholesterol) 243
Arylamin 257
Arylketon 308
Arylrest, Benzol 216
Arzneimittel
– Angriffsorte an Nucleinsäuren 414–415
– Chiralität 346
– Schlüssel-Schloss-Prinzip 346
Ascorbinsäure (Vitamin C) 203, 387, 402
– Antioxidanzien 387
– L-Ascorbinsäure 387
Asparagin 390
Asparaginsäure 350, 362
Aspartam 362–363
L-Aspartyl-L-phenylalaninmethylester 362
Aspergillus 297, 314
Aspirin® s. Acetylsalicylsäure
Assoziate, Wasser 61
Asthma bronchiale, Chlor 142
ASTM F67 (Titan) 421
ASTM F75 (Titanlegierung) 421
Asystolie, Adrenalin 258
Atemgifte
– Chlor 142
– Kohlenmonoxid (CO) 175, 406
– Ozon 142
atm 52
Atmungskette 159–163
– ATP 160
– Cytochrome 404
– Elektronenfluss 160
– Energieumwandlung, Wirkungsgrad 161
– ΔG^0 160
– NADH/NADH/H⁺ 160
atomare Masseneinheit 3
Atombindung 29, 37–48
– Bindungsenergie 39
– einfache 182
– Energiediagramm 40
– polarisierte 45–46, 68, 183
Atome 3–5
– angeregte 11
– Bindigkeit (Valenzzahl) 37
– Größen und Abstände 4
– relative Größe 33
Atomkern 4
– Bindungsachse/-länge 39
– Neutronen 5
– Spaltung, Radioaktivität 22–23
– Zerfall, Radioaktivität 23
Atommasse 6–8
– relative 5–7, 13
Atomorbitale 11–13
Atomradius/-radien 33
– Hauptgruppenelemente 33
– Ionenbindung 33–34
ATP (Adenosintriphosphat) 21, 111, 160–161, 181–182, 321, 329–330
– Atmungskette 160
– Mangel, Myopathien 162
ATP-Hydrolyse 315
ATP-Synthase 13, 160
Aufbrennkeramiken in der Zahnmedizin 31
Aufladen, elektrochemische Zelle 156
Auge, Tyndall-Effekt 63
Ausbeute, chemische Reaktione 86
Aussalzen, Proteine 103–104
Autoklaven 59
Autoxidation, Alkane 203
Avogadro-Konstante N_A (früher Loschmidt-Zahl) 7, 36
– Magnesiumchlorid 36
axiale H-Atome, Cyclohexan 196
Azabenzol (s. Pyridin) 409
Azidimetrie 128
Azidität s. Acidität
Azidose 113, 136
– metabolische, Diabetes mellitus 136
Azidothymidin (AZT) 414–415
Azofarbstoffe 219

B

bakterielle Proteintoxine 376
bar 52
Barbiturate 259, 322, 409
Barium 20, 22
Bariumchlorid 108
Bariumsulfat 36
– Fällungs-Reaktion 108
– Löslichkeitsprodukt 106
– Röntgenkontrastmittel 106
Basen 113–130
– Alkanole 236–237
– Bedeutung für den Menschen 138
– Brönsted-Definition 114
– Hydroxid-Ionen 113–114
– konjugierte 115
– Lebensmittel 124
– pK_b-Wert 121
– Protonenakzeptor 114–115
– Qualitäten 114
– schwache 124
– – als Pufferlösung 131
– – Titration 129
– Stärke 120–123
– starke 123, 127
– Titrationsmittel 130
Basenbildner, Metalle 113
Basenkonstante K_b 120–121
Basenpaarung, DNA 413
basische Aminosäuren 356, 375
basische Lösungen 120
Basizität
– Amine 257
– Lösungen 119
– nucleophile Substitution 265
– thermodynamische Größe 265
Batterie 140
Baumwolle 396–397
Becquerel 23
Benzaldehyd 275, 288
Benzin 194
Benzoat 284, 300
Benzochinon 289
– 1,4-Benzochinon 289
Benzodiazepine 259
Benzoesäure 216, 279, 295, 297, 299–300
– als Konservierungsmittel 299
Benzol 68, 173, 194, 213, 233
– Acylierung 215
– Alkylierung 215
– Arylrest 216
– Benzylrest 216
– Bromierung 215
– elektrophile aromatische Substitution 217–218
– Hückel-Regel 213
– Kanzerogenität/Toxizität 214
– mesomere Grenzformel 214
– Mesomerie 213–214
– Mesomerie-/Resonanzenergie 214
– Molekülbau 213
– 2-Naphthylrest 216
– Nitrierung 215
– *ortho*-, *meta*- oder *para*-Stellung des Substituenten 215
– Phenylrest 216
– Reaktionen 214–217
– Resonanz 214
– Sulfonierung 215, 217–218
Benzolamin 256
Benzolcarbaldehyd 275
Benzolring 213
– *meta*-/*ortho*- bzw. *para*-Stellung 215
Benzolsulfonsäuren 215
Benzosäure 216
Benzoylchlorid 307
Benzpyren 249
Benzylalkohol 235
Benzylrest, Benzol 216
Bergab-Regel 153–154
– Redoxreaktionen 144
Berliner Blau 168
Bernsteinsäure 296–297, 300, 320
Beryllium, Elektronenkonfiguration 10
Bewegungsenergie 51
Bezugselektrode, Referenz-Halbzelle 152
bifunktionelle Moleküle 302
Bilayer (s. Lipid-Doppelschicht) 75, 325
Bildungskonstante K_B, Metallkomplexe 171–172
bimolekulare Eliminierungen 269–270
bimolekulare nucleophile Substitution 266–267
bindendes Molekülorbital 40
Bindigkeit (Valenzzahl), Atome 37
Bindungen
– π-Bindung 43, 183, 202, 206
– σ-Bindung 39–40, 43, 183, 206, 212
– chemische 29–49, 172, 182–183
– Edelgaskonfiguration 29
– glykosidische 388–389
– heteropolare (s. Ionenbindung) 34
– homöopolare (s. Atombindung) 37
– koordinative, Metallkomplexe 165–166
– kovalente 37, 186
– metallische 29–31
Bindungsbruch, hetero-/homolytischer, Alkane 198–199
Bindungselektronen, Bindung, koordinative 166
Bindungsenergie 39
Bindungslänge 39
Bindungswinkel, CH-Bindungen 41
biogene Amine 357–358
Bioglas (bioaktive Gläser) 422
Biokatalysatoren 228, 336, 368, 376
– chirale 337
Biokompatibilität 420
biologische Membranen 75
biologische Synthese, Peptide 364
Biomaterialien 419–420
– Cobalt 421
– Edelstahl 420–421
– Metalle 420–421
– Titan 421
Biomoleküle 23, 40, 83, 183, 217, 329, 397
– thermolabile 60
Biophotonen 89
Biopolymere 361, 396, 425
– Kohlenhydrate 377–378
Bioverfügbarkeit, Elemente 20
Biphenyle, polychlorierte (PCB) 263
Bis(ethylendiamin)-kupfer(II)-Komplex 169
Bis(glycinato)-kupfer(II)-Komplex 169
Bittersalz ($MgSO_4$) 104
Blasengalle, Wassergehalt 66
Blausäure (HCN) 116, 121, 187
– pK_s-Wert 121
– Vergiftung 405
Blei 20, 30, 140
Blei(IV)oxid 140
Bleiakku 140
Bleisulfat 140
Bleisulfid 108
– Fällungs-Reaktion 108
Blut
– Alkalireserve 136
– Phosphor 330
– Puffer(kapazität) 136
– Wassergehalt 66
Blutfarbstoff, roter s. Hämoglobin
Blutgerinnung, Vitamin K 293, 373
Blutgerinnungshemmung, Heparin 398
Blut-Hirn-Schranke 69
Blutlaugensalz, gelbes/rotes 168
Blut-pH-Wert 125, 136
Blutplasma 104
– Albumin 104
– Ionenanteile 105
Blutuntersuchungen, photometrische 430
Blutzuckerspiegel 375
BNCT s. Bor-Neutronen-Einfang-Therapie
Bohr-Atommodell 11
Bor
– Elektronenkonfiguration 10
– Strahlentherapie 26
Bor-Neutronen-Einfang-Therapie (BNCT) 26
Bortrifluorid 165

Botenstoffe, sekundäre 21
Brechnuss 410
Brennstoffe, fossile 203
Brennstoffzelle 160
Brenzkatechin 240
Brenztraubensäure 300, 303, 334–335, 337
– Stereoselektivität 337
Brönsted-Definition/-Konzept 166
– Säure-Base-Definition 114, 166
– Säure-Base-Reaktionen 117
Brom 22, 206
– radikalische Halogenierung 200
– Thermometer 54
– *trans*-Addition, Alkene 208–209
Brombenzol 215, 218
2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan 202
Bromid 35
Bromierung 217–218
– Alkene 206, 208
– Benzol 215
– radikalische, Alkane 201
2-Brom-1-methylbenzol 216
2-Brom-2-methylpropan 191, 270
Bromonium-Ion 208
Bromthymolblau 126
o-Bromtoluol 216
Bromwasserstoff 218
Bronze(zeit) 31
1,3-Butadien 210
1,4-Butadien 210
Butan
– n-Butan 189, 193, 278
– Siedepunkt/Summenformel 189
Butandisäure 297
1-Butanol 234
Butanol
– 1-Butanol 234
– 2-Butanol 234
– n-Butanol 234, 247
– *tert*-Butanol 208, 256
Butanon 275
Butansäure 349
Buten
– 1-Buten 204
– 2-Buten 204–205
– *cis-/trans*-2-Buten 344
2-Butenal 275
Butin 212
Buttersäure (Butyrat) 296, 300, 349
Buttersäureethylester 311
Butyrat s. Buttersäure

C

$^4C_1$-Konformation, Monosaccharide 386
Cadmium 22
Caesium 30
Calcit 36
Calcitriol 244
Calcium 7, 21, 165
– Atommasse 7
– Hydratationsenthalpie/Ionenradius 103
– Isotope 7
– Massenanteil im menschlichen Körper 21
– Ordnungszahl 7
Calcium(II)-chlorid, Gitterenergie (ΔH_{Gitter}) 102
Calcium(II)-Ion, Blutplasma/Interzellularraum 105
Calciumcarbonat, Antazida 127
Calciumchlorid 20, 105
Calciumfluorid 35–36, 107
Calciumhydroxid 107, 110
Calciumhydroxid-Paste, Wurzelkanalbehandlung 110
Calcium-Ion 35
– Blutplasma/Interzellularraum 105
Calciumoxalatsteine 107
Calciumphosphat 422
Calciumphosphatsteine 107
Calmodulin 111
Campfer 276, 288
Cannabinoid-Rezeptoren 318
Cannabis 318
Capsaicin 317
Capsicum-Früchte 317
Carbanion 278–279
Carbenium-Ion 186, 206–207, 239, 255, 259, 267–268, 270, 275, 281–282, 285
– Stabilität 207
Carboanhydrase 174–175
Carbocylen 403
Carbonat 116
Carbonsäureamide 307–308, 316–319
Carbonsäureanhydride 307–309
– Acetanhydrid 309
– Reaktivität 309
Carbonsäurechloride 307–308
– Chlorierungsmittel, anorganische 307
Carbonsäurederivate 305–319
– Abgangsgruppe 307
– Acylrest 305
– Acylsubstitution, nucleophile 306
– aktivierte 317
– Carbonylgruppe, Reaktivitätsabnahme 306
– Enolat-Bildung 306–307
– Hydrolyse 305
– Säurekatalyse 306
Carbonsäureester 295, 307–308, 310–312, 314–315
– Esterbildung/-hydrolyse 310
Carbonsäuren 277, 279–287, 295–305, 307, 320–321
– Acidität 282, 298–299
– Aldehyde, Oxidation 279
– amphipathische 300
– Anionen 300
– Carboxyl-C-Atom 296
– Carboxylgruppe 299
– Decarboxylierung 304
– Dehydrierung 295
– Dimerisierung 298
– Eigenschaften 297–299
– Elektronegativität 282
– Esterbildung/-hydrolyse 310
– funktionelle Gruppen 184, 302–304
– Geruch 298
– Hydratisierung 301
– hydrophile/hydrophobe 300–301
– induktiver Effekt 298–299
– IUPAC-Regeln 296
– als Konservierungsmittel 299
– Löslichkeit 297–298
– Oxidation, Aldehyde 261
– pK_s-Wert 299
– Racematspaltung 343
– Salzbildung 300–302
– Siedepunkt/Schmelzpunkt 296, 298
– Struktur/Nomenklatur 295–297
Carbonyl-C-Atom 273–274, 306, 315
Carbonyl-Doppelbindung 310
Carbonylgruppe 273–275
– Aldehyde 273
– – Reduktion 268–269
– elektrophiles Zentrum 258
– Hydrierung 285
– Ketone 273
– nucleophiles Zentrum 258, 274
– Polarisierung 274–275, 278
– Reaktivität 274–275
– Reaktivitätsabnahme, Carbonsäurederivate 306
Carbonyl-O-Atom 274, 278, 306
Carbonylverbindungen, funktionelle Gruppen 184
γ-Carboxyglutamat 373
Carboxylat 167, 282, 298
Carboxylat-Ion 298, 306, 319
– Mesomerie 298
Carboxyl-C-Atom 295–296
– Carbonsäuren 296
Carboxylende (C-Terminus), Peptide 361
Carboxylgruppe 295
– Aminosäuren 349
– Carbonsäuren 299
Carboxyl-Ion, Mesomerie 282
Carboxypeptidase A, Zink 27
β-Carotin 211–212
Carrier, Zellmembranen 76
Carvon 338
Catecholamine
– funktionelle Gruppen 185
– Neurotransmitter 258
C-Atom 183
– alkylsubstituiertes 190
– α-C-Atom 263, 274, 296
– σ-Bindung 43
– Deprotonierung 278–279
– Doppelbindung 183
– Orbitalschema 42
– p_z-Orbital 42
– sp^2-hybridisiertes 42, 183
– sp_2-Orbital 42
– sp^3-hybridisiertes 41–42, 183
– Zick-Zack-Kette 42
C-C-Bindungen 183
C-C-Doppelbindung 273–274
– Alkene 205–206
C-C-Einfachbindungen 41–42
CD-Spektrometer 336
Cellobiose 392–393, 396–397
Cellulasen 396–397
Cellulose 378, 393, 396–397
– 1,4-glykosidische Verknüpfung 396
Celsius 53
Ceramid 399–400
Cerebrosid 399–400
C_{60}-Fulleren 56
Chalkogene 18
C-H-Bindungen 183
– Bindungswinkel 41
– σ-Komplex 217
Chelat-Effekt
– Entropie ΔS 172
– Gibbs-Energie (ΔS^0) 172
– Metallkomplexe 172
Chelatkomplexe 169–170
– Aminosäuren 353–354
– Bedeutung 174
– Häm 406
– Proteine 372
– Stabilität 172
Chelator(en) 169–170
Chelat-Therapie, Schwermetallvergiftungen 167
Chemilumineszenz 89
chemische Bindungen 29–49, 172, 182–183
chemische Evolution 20
chemische Gleichgewichtsreaktion, Standardbedingungen 96
chemische Gleichungen 83–84
chemische Ionisation, Massenspektrometrie 439
chemische Kinetik 221
chemische Reaktionen 83–100, 221
– Aktivierung 222
– Ausbeute 86
– Chemilumineszenz 89
– Elektronenübergänge 139–140
– endergone 92
– endotherme 89
– Energetik 88–93
– Energie 88
– exergone 92
– exotherme 89
– gekoppelte 97–98
– Kinetik 221–231
– kinetische Kontrolle 94
– Reaktionsgeschwindigkeit 222–226
– Reaktionsmechanismus 221
– reversible 93–94
– Stoffumwandlungen 88
– Triebkraft 92–93
chemische Verschiebung, NMR-Spektroskopie 433–434
chemisches Element 5
chemisches Gleichgewicht 93–97
– Gibbs-Energie (ΔG) 95–97
chemisches Rechnen 85
Chemotherapie 415
Chinhydron 158
Chinhydron-Elektrode, pH-Wert-messung 158
Chinin 407
Chinon (Vitamin K) 293
Chinone 289–294
– *ortho*-Chinon (*o*-Chinon) 290
– Dehydrierung 289–290
– Hydrierung 289–290
– Nernst-Gleichung 291
– Normalpotenzial 291
– *para*-Chinon (*p*-Chinon) 289
– Redoxpotenzial 291
– Redoxreaktionen 291–293
Chiptechnologie, Silicium 187
chiral 314, 316, 334–335
chirale Arzneimittel 325, 346
chirale Erkennung
– Enantiomere 336
– Nase 338
chirale Verbindungen
– D/L-Nomenklatur 339–340
– Konfiguration 338
– Nomenklatur/Schreibweise 338–340
– R/S-Nomenklatur 340
chirales Hilfsreagens 343
Chiralität (Händigkeit) 333–334
– Aminosäuren 351
– Arzneimittel 346
Chiralitätszentrum 333–340
– Glycerinaldehyd 379
– Pentosen 380
– räumliche Anordung der Substituenten 338
– Tetrosen 380
– Verbindungen 333–343
Chitin 378, 387, 399
Chitosan 425
Chlor 7, 21, 110
– Atommasse 7
– Bindigkeit 37

– Desinfektion 142
– FCKW 45
– Isotope 5, 7
– Massenanteil im menschlichen Körper 21
– Ordnungszahl 7
– organische Verbindungen 247
– Oxidationskraft/-mittel 142, 147
– Radikale 199
– radikalische Halogenierung 200
Chlorakne 263
Chloral 281
Chloralhydrat 281
Chloralkali-Elektrolyse 110, 262
Chloralkan 200, 207
Chloramine 142
Chloressigsäure 299
– pK_s-Wert 299
Chlorethan 201–202, 246, 261
Chlorgas 34
Chlorid 35, 116, 167
– Hydratationsenthalpie/Ionenradius 103
– pK_s-Wert 121
Chlorid-Ion, Blutplasma/Interzellularraum 105
chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) 69, 199, 216, 261
– Chlorierung, Alkane
Chlorierungsmittel, anorganische, Carbonsäurechloride 307
Chlormethan 199
Chloroform 69, 173, 199
Chlorophyll 89, 406–407
– UV/VIS-Spektrum 429
Chlorphenol 263
1/2-Chlorpropan 201
Chlorradikale 247, 262
Chlorwasserstoff 46, 86, 116, 200, 206, 315–316
– Addition, Alkene 206
– Dissoziation 113
– Molekülmasse 37
– pK_s-Wert 121
– Summenformel 37
Cholecalciferol 244
Cholestase 303
– Ursodeoxycholsäure 303
Cholesterin (= Cholesterol) 212, 242–243, 245
– Arteriosklerose 243
– Chiralitätszentrum 345
– 3K-Regel 345
Cholesterinfänger 243
Cholesterin-Gallensteine, Ursodeoxycholsäure 303
Cholin 244, 258, 316, 324–325
Cholin-Acetyltransferase 316
Cholsäure 303
Chrom 21–22, 27, 31, 165
Chromatographie 71, 77, 342
– Adsorption 71
– Diastereomere 342
– Eluat 78
– Retentionszeit 78
– R_f-Wert 78
– Stofftrennung 77
– Trägergas 78
– UV-Detektor 79
Chromophore, UV/VIS-Spektrometrie 428–429
Chymotrypsin 365
Ciclosporin 376
Circulardichroismus (CD) 336
cis-Addition von Wasserstoff, Alkene 208–209
cis-Decalin 198
cis-1,2-Dibromcyclohexan 209
cis-1,2-Dimethylcyclohexan 197–199, 209
cis-9-Octadecensäure 312
Cisplatin 168
cis-Polyisopren 210–211
cis-Retinal 284
cis-trans-Decalin 344
cis-trans-Isomerie 344
– Alkene 205
– Cyclohexanderivate 197–198
– Dicarbonsäuren 297
– Steroide 242
cis-/trans-Struktur, Peptide 366
Citral 167, 300, 302
Citrat-Monovette, Blutentnahme 176
Citronensäure 113, 295, 297, 300, 302, 320, 347
– Konstitutionsisomere/-isomerie 302
CKW (chlorierte Kohlenwasserstoffe) 69, 199, 216, 261–262
Claisen-Kondensation 312
Clenbuterol 348
Clusterbildung, Wasser 61
CMP (Cytidinmonophosphat) 412
C-N-Bindung 46
^{13}C-NMR-Spektroskopie 434–435
CO_2-Fixierung, Photosynthese 380
Cobalamin (Vitamin B_{12}) 21, 27, 404–405, 418
Cobalt 7, 21, 27, 165
– Atommasse 7
– Biomaterialien 421
– Isotope 7
– Ordnungszahl 7
Cobalt-60 25
Cobalt(II)-Ion 35
Cocain 259
Code, genetischer 413–414
C=O-Doppelbindungen 46, 183, 274
Coenzym A (CoA) 315–316
– Thiolgruppe 254
Coenzym Q_{10} (Ubichinon) 291–292
Coeruloplasmin 177
Coffein 261, 388, 407, 411
CO_2-Kreislauf 378
Computertomographie 437
Contergan® (Thalidomid), Enantiomere 346
Copolymere 423
Corrin-System 404
Creme 64
CRISPR (clustered regularly interspaced short palindromic repeats) 415
CRISPR-Cas-System 415
CRISPR-DNA 415
Crotonaldehyd 269, 275, 286
Crystal Meth (N-Methylamphetamin) 259
Cupfer(I)-oxid 277
$Cu(tartrat)_2$ 277
C-X-Bindung 269
Cyanid 116, 163, 167, 171
– pK_s-Wert 121
Cyanocobalamin (Vitamin B_{12}) 21, 404–405
cyclische Amide 318
cyclische Ether 246
cyclische Halbacetale 281, 383–385
cyclische Phosphorsäurediester 324–325
Cycloactatetraen 218
Cycloalkane 195–198
– Sessel-/Wannenform 196
– Summenformel 195
Cycloalkene 209
– Summenformel 204
1,4-Cyclohexadien 210
Cyclohexan 185, 194–196, 403
– *cis/trans*-Isomere 344
– H-Atome, axiale/äquatoriale 196
– Konformation 196
– Sesselform 196
– Summenformel 195
– Wannenform 196
Cyclohexanderivate 196–197
– *cis/trans*-Isomerie 197–198, 344
Cyclohexanol 235, 237
Cyclohexanon 276
Cyclohexen 198, 204, 208
Cyclooxygenase (COX) 309
– Hemmung 309
Cyclopentadien 218
Cyclopentan 195, 246
Cyclopenten 204
Cyclopropan 195
Cysteamin (2-Mercaptoethylamin, MEA) 255, 358
Cystein 254, 350, 358, 370–371, 405
Cystin 252, 370–371
Cytidin 411
Cytidinmonophosphat (CMP) 412
Cytochrom c 405–406, 418
Cytochrome 21, 163, 404
– Atmungskette 404
– Eisen 27
Cytochrom-Oxidase, Kupfer 27
Cytosin 389–390, 409, 412–413

D

D-Alanin 339
Dalton (D) 38
Dampfdruck 59
Dampfdrucktopf 59
Dampfdruckunterschiede
– Destillation 76
– Sublimation 71
Daniell-Element 148, 150–151
– Energiegewinnung 154
– Potenzialdifferenz 154
Darmbakterien, Urease 322
D-Digitose 395
DDT (Dichlor-diphenyl-trichlorethan) 69, 218, 247, 262
Decalin 197–198
– *cis-/trans*-Isomerie 197–198, 344
n-Decan 193
Decarboxylierung
– Aminosäuren 357–358
– Carbonsäuren 304
– oxidative 408
Dehydratisierung 268–269
– Alkanole 238–239
– Alkene 299
– Eliminierung 268
Dehydrierung
– Aldehyde 277
– Carbonsäuren 295
– Chinone 289–290
– Thiole 252
Dehydroascorbinsäure 387
7-Dehydrocholesterin 243
Dehydrogenasen 285, 416
Dehydrohalogenierung 268–269
– Eliminierungen 268
d-Elektronen 8
Denaturierung, Proteine 369
dentale Werkstoffe, Metalle 31
Depolarisation 75
Deprotonierung, α-C-Atom 274, 278–279
Designerdrogen 259
Desinfektion 142
– Schwimmbäder 142
Desinfektionsmittel 163
Desoxycytidin 411
Desoxyguanosin 392, 411
Desoxyribonucleinsäure s. DNA
2-Desoxyribose 412
2-Desoxy-D-ribose 380
Desoxythymidin (dT) 411
Desoxythymidinmonophosphat (dTMP) 412
Destillat 76
Destillation 76
Destillationsapparat 76
Detergenzien 302
Deuterium 6
Deuterochloroform
– ^{13}C-NMR-Spektrum 402, 435
Dextrane 394
Dextrose 381
β-D-Fructofuranose 385
β-D-Fructopyranose 385
D-Fructose 381, 393
β-D-Galactopyranose 386
β-D-Galactopyranosyl 400
α-D-Galactopyranosyl-(1-->4)-D-glucopyranose 393
D-Galactose 381
D-Glucitol 382
D-Gluconsäure 382
α-D-Glucopyranosyl-(1-->2)β-D-fructofuranosid 393
α-D-Glucopyranosyl-(1-->4)-D-glucopyranose 392
α-D-Glucopyranosyl-(1-->1)α-D-glucopyranosid 394
β-D-Glucopyranosyl-(1-->4)-D-glucopyranose 393
D-Glucosamin 387, 398
D-Glucose 381, 393
D-Glucuronsäure 382, 398
D-Glycerinaldehyd 339, 357
D_3-Hormon, aktives 244
Diabetes mellitus 375
– Acetonurie/Ketonurie 276
– Azidose, metabolische 136
– Nachtarbeit 410
Diacylglycerin 325
Diagnostik, Radioisotope 24
Dialkylether 248
Dialkyloxonium-Ion 247
Dialyse 72, 77, 81
Diamant 56–57
1,2-Diaminoethan 169
Diaminsilber(I)-Ion 167
Diaminsilber-Komplex 108
Dianion 169
– Phosphorsäure 323
Diaphragma, Halbzelle 150
Diastereomere 341–344
1,2-Dibromalkane 206
1,2-Dibromcyclohexan 208–209
Dibromid 208
Dicarbonsäuren 296–297
– aliphatische 297
– *cis/trans*-Isomere 296–297
Dichlor-diphenyl-trichlorethan (DDT) 69, 218, 262
Dichlormethan 199, 261
Dicyclohexylcarbodiimid 364
Dicyclohexylharnstoff 364
2,6-Didesoxyhexosen 395
Diemethylether 246

Diene 199, 210–211
Dieselmotoren, Abgaskatalysatoren 228
Dieselöl 194
Diester, Phosphorsäure 323
Diethylether 67, 69, 194, 247–248
– Inhalationsnarkose 247
Diffraktometrie 436–438
Diffusion 71–72
– einfache (= passive = freie) 71–72
– Temperatur(abhängigkeit) 72
Digitalis purpurea (Fingerhut) 395
Digitoxin 395
Digoxin 395
Dihydrogenphosphat 116, 118, 134
– pK_S-Wert 121
Dihydroxyaceton 379
Dihydroxyaceton-phosphat 286–287, 331, 347, 381
1,2-Dihydroxybenzol 240
1,4-Dihydroxybenzol (= Hydrochinon) 240, 289, 293
1,25-Dihydroxycholecalciferol 243–244
Diisocyanat 424
Dikaliumoxid 114
Diketone 290
2,3-Dimercaptopropansulfonsäure (DMPS), Schwermetallvergiftungen 255
Dimerisierung, Carbonsäuren 298
2,2-Dimethoxypropan 282
Dimethylamin 256
N,N-Dimethylanilin 256
1,2-Dimethylcyclohexan 209
1,2-Dimethylcyclohexen 198
Dimethylether 246–247, 344
Dimethylformamid (DMF) 317
2,3-Dimethylhexan 191
3,5-Dimethyl-2-hexen 205
N,N-Dimethylmethanamin 256
3,3-Dimethylpentan 191
Dimethylsulfid 253
Dimethylsulfon 253
Dimethylsulfoxid (DMSO) 251, 253
– S_N2-Reaktion 253
Dinatrium-hydrogenphosphat 135
m-Dinitrobenzol 216
Diol 424
Diolepoxid 249
Dioxan 246–247
Dioxin 263
Dioxinvergiftung 263
Dipeptide 360–361, 363
Diphosphat 326
Dipol 45
– Wasser 60
Dipol-Dipol-Wechselwirkungen 60
Dipolmoleküle 45–47
Diradikal, Sauerstoff 44
Disaccharide 377, 391–395
– α-/β-glykosidische Bindung 392
– (nicht)reduzierende 391
– Sesselschreibweise 392
– Typ I/II 392
– Typ II 393–394
– 1,1-/1,4-Verknüpfung 391
Dispersionsmittel 64
Dissoziation
– Ammoniak 117
– Basen 113
– Druck, osmotischer 101
– Säuren 113, 117
– Salze 101–102
Dissoziationsgleichgewicht 117
– Ammoniak 117, 122
Dissoziationsstufen, Phosphorsäure 134
Distickstoffoxid (N_2O_2, Lachgas) 148
Disulfidbrücken
– Peptide 370–371
– Proteine 370–371
– Thiole 252, 263
Disulfide 252, 370
Dithiothreitol (DTT) 371
Diurese, verstärkte 74
D-Konfiguration, Aminosäuren 351
D/L-Nomenklatur, chirale Verbindungen 339–340
D-Mannose 381–382, 400
DMF (Dimethylformamid) 317
DMPS (2,3-Dimercaptopropansulfonsäure), Schwermetallvergiftungen 255
DMSO (Dimethylsulfoxid) 251, 253
DNA (Desoxyribonucleinsäure) 411–413
– Basenpaarung 413
– Doppelhelix 413–414
– Mutation durch Benzpyren 249
– Phosphatreste 330
– Phosphorsäurediester-Gruppen 412
– Replikation/Transkription 414
DNA-Bindungsproteine, Lysin-Seitenketten 373
DNA-Gyrase 415
2D-NMR-Spektroskopie 434–435
Donator, Wasserstoffbrückenbindung 60
Donator-Akzeptor-Reaktion, Elektronenfluss 140
Dopa 347
Dopamin 217, 219, 256, 258, 261
Doppelbindungen 42–44
– C-Atom 183
– isolierte 210
– konjugierte 210
– olefinische 184, 212
– *trans*-konfigurierte 200
Doppelhelix, DNA 413–414
d-Orbitale 12
Doxorubicin (= Adriamycin) 367, 389
Drehung, spezifische, Enantiomere 336
Drehwert, Enantiomere 336
Dreifachbindungen 42–44
Dreiwegekatalysator 227
D-Rhamnose 387
D-Ribose 380, 390, 412
D-Ribulose 380
Druck
– Gase 52
– hydrostatischer 73
– isobarer 89
– Löslichkeit 62
– osmotischer 73–74, 105
– – Dissoziation 101
– Pascal/SI-Einheit 52
– Siedepunkt 59
Druckänderungen, Gleichgewichtsreaktionen 95
drug design 346
D-Sorbit 240, 382
dT (Desoxythymidin) 411
D-Threose 357
dTMP (Desoxythymidinmonophosphat) 412
Dünnschichtchromatographie 79
D-Xylit 394
dynamisches Gleichgewicht 93
Dynamit 328

E

ΔE 151
ΔE^0 160
$\Delta E^{0'}$ 159
E_{Anode} 145, 151
Ecstasy 259
Edelgase 18, 20, 30
– Ionisierungsenergie 31
Edelgaskonfiguration 29, 31, 35, 165
Edelgasregel 29
Edelmetalle
– E^0-Wert 154
– Spannungsreihe 154
Edelmetallkatalysatoren 227
Edelstahl 420–421
Edman-Abbau 365
– Peptide 365
EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure) 169–170, 172
– Schwermetallvergiftungen 176
EDTA-Monovette, Blutentnahme 176
Edukte 118
– Gleichgewichtsreaktionen 94
– Reaktionsgleichung 84
– Redoxgleichungen 147
EEG (Elektroenzephalogramm) 13
Eigendissoziation, Wasser 114, 118–120
Einfachzucker 378–379
einsame (= freie) Elektronenpaare 37, 46, 165
Einstabmessketten, pH-Wertmessung 158
Einstoffsysteme 62
Eis 61
Eisen 7, 21, 142, 154, 165
– Atommasse 7
– Cytochrome 27
– Elektronenkonfiguration 11
– Hämoglobin 27, 405–406
– Isotope 7
– Masse 8
– Ordnungszahl 7
– im Organismus 406
– Stoffmenge 8
Eisen(II)-Ion 35
Eisen(II)-Salze, Kaliumcyanid 168
Eisen(II)-sulfat 170
Eisen(III)-bromid 217
Eisen(III)-chlorid 36, 147
Eisen(III)-Ion 35
Eisen(III)oxid
– Reduktionsmittel 142
– Rost 139–140
Eisen(III)-Salze 168
Eisenmangelanämie 406
Eisen-Schwefel-Cluster 406
Eisen-Schwefel-Proteine 254, 406
Eisenzeit 31
Eisprung, Kerntemperatur, Verlauf 90
Eiweiße s. Proteine
$E_{Kathode}$ 151
Elaidinsäure 320
Elektophile 186
elektrische Energie 89, 109
– chemische Reaktionen 89
– Elektrolyse 109
elektrische Leitfähigkeit, Metalle 31
elektrochemische Spannungsreihe 143–144
elektrochemische Wertigkeit (s. Oxidationsstufen) 145
elektrochemische Zelle 148–150
– Anode/Kathode 150
– Aufladen/Entladen 156
– Elektrode 149
– Elektronenfluss 150
– Halbzelle 149
– Konzentrationskette 155
– Leistung 153
– Potenzialdifferenz 150–151
– Salzbrücke 149
– Spannungsdifferenz 150
Elektroden, pH-Messung 159
Elektrodenpotenziale 152–154
– Halbzelle 151–152
Elektroenzephalogramm (EEG) 13
Elektrolyse 89
– Anode/Kathode 109
– Chloralkali-Elektrolyse 262
– elektrische Energie 109
– Ionenwanderung 109
– Kupfer(II)-chlorid-Lösung 109
– Redoxreaktion 109
– Salze 109–110
– Wasser 160
Elektrolyte 104, 109
– Blutplasma 104
– Salze/Salzlösungen 109
Elektrolythaushalt 104–105, 111
– Salze 36
elektromagnetisches Spektrum, Spektroskopie 427
elektromotorische Kraft (EMK) 150–151
– Potenzialdifferenz 150
Elektronegativität 32–33, 45
– Hauptgruppenelemente 32–33
Elektronen 3, 12
– π-Elektronen, delokalisierte 213
– einzelne (ungepaarte) 37
– Energieniveau 8, 11
– Energieniveauschema 10–11
– Ladung und Masse 3
– Oktettregel 37
– Redoxreaktionen 156
– Spinquantenzahl 8–9
Elektronenabgabe
– elektrochemische Zelle 150
– Oxidation 141
Elektronenaffinität, Anionen 32
Elektronenakzeptor
– Elektrophile 274
– Oxidationsmittel 141–142
Elektronenaufnahme
– elektrochemische Zelle 150
– Reduktion 141
Elektronendonator
– Nucleophile 274
– Reduktionsmittel 142
Elektronenfluss 139
– Donator-Akzeptor-Reaktion 140
– elektrochemische Zelle 150
– Halbzelle 152
– Redoxpaare 137, 143–144
Elektronengas 29
Elektronenhülle 4, 8–12
– Aufbau 8–13
Elektronenkonfiguration 9–11, 17–18
– Elemente 9–11
– Fluor/Natrium 34
– Kohlenstoffatom 40–41
Elektronenlücke 165
Elektronenoktett 186
– Kohlenstoff 186
Elektronenpaarakzeptor 186
Elektronenpaarbindung 37, 165
Elektronenpaardonator 186

Elektronenpaar(e)
– freie (einsame) 38, 46, 165
– gemeinsames (bindendes) 37
Elektronenschalen 8
Elektronenstoß-Ionisation, Massenspektrometrie 438
Elektronentransfer-Reaktionen 141
– Redoxreaktionen 141
Elektronenübergänge, chemische Reaktionen 139–140
Elektrophile 185, 274
– Elektronenakzeptor 274
– Thioether 253
elektrophile aromatische Substitution, Benzol 217–218
elektrophile Substitution 185
– Alkanole 238
– aromatische 206
– Phenol 238
elektrophiles Zentrum, Carbonylgruppe 274
Elektrophorese 79, 355, 369
– Aminosäuren 80
Elektrosmog 13
Elektrospray-Ionisation (ESI) 365
– Massenspektrometrie 439
elektrostatische Anziehung, Proteine 349, 370
Elementarreaktion 224
Elementarteilchen 3
Elementarzelle, Röntgenstrukturanalyse 436
Elemente 5–6
– Atom-/Ionenradius 34
– biochemisch und medizinisch wichtige 20–22
– Bioverfügbarkeit 20
– Elektronegativität 46
– Elektronenkonfiguration 9–11
– Hauptgruppen 18–19
– Isotope 6
– isotopenreine 6
– Massenanteil im menschlichen Körper 21
– Modifikationen 55–56
– Nebengruppen 16, 18–19
– Oxidationsstufen 146
– Periodensystem 15–27
– – Ionisierungsenergie 29
– radioaktive 23–24
– Spurenelemente 21–22, 111
– Struktur-/Stoffwechseldynamik 20
Elementsymbol 5
Eliminierungen 185, 254–256, 268–271
– Addition, Umkehrreaktion 195
– bimolekulare 269–270
– Dehydratisierung 254
– Dehydrohalogenierung 254
– β-Eliminierung 254
– unimolekulare 270–271
Eluat, Chromatographie 78
Elutionsmittel 77
Emission, Spektroskopie 427
EMK (elektromotorische Kraft) 150–151
– Potenzialdifferenz 150
Emulsion 64
Enantiomere 333–334, 341–343
– Aminosäuren 351
– chirale Erkennung 336
– kinetische Kontrolle 337
– Milchsäure 334, 340
– optische Aktivität 335–336
– Racemat 342
– spezifische Drehung 336
– Stereoselektivität 336–337
– Stereospezifität 337
– Thalidomid 346
endergone Reaktion 92
Endiol 379, 382
Endodontie 110
Endolymphe 36
Endopeptidasen 364–365
Endoperoxid 315
Endosymbionten-Hypothese 162
endotherm 58
endotherme Reaktionen 89
Energetik, chemische Reaktionen 88–93
Energie
– chemische Reaktionen 88
– elektrische 89
– Elektronenübergänge 134
– kinetische 51, 58
Energiebarriere, Konformere, Alkane 193
Energiediagramm
– Atombindung 40
– Gleichgewichtsreaktion 96
– Reaktionen 225
Energiegrößen, chemische Reaktionen 94
Energiehaushalt, Gibbs-Energie 99
Energieniveauschema, Elektronen 10–11
energiereiche Verbindung 280
Energieumwandlung, Atmungskette, Wirkungsgrad 161
Enkephaline 376
Enolat 311
– Konstitutionsisomere/Isomerie 279
Enolat-Bildung 274
– Carbonsäurederivate 306–307
Enolat-Ion 279
Enolat-O-Atom 279
Enolbrenztraubensäure 303
Enolform 279
Enolpyruvat 280, 303
Enteropathie, glutensensitive 366
Enthalpie 89
– Hydratationsenthalpie (ΔH_{Hyd}) 102–103, 105
– Lösungsenthalpie (ΔH_L) 105
– Neutralisationsenthalpie 127
– Reaktionsenthalpie 89, 172
– Verbrennungsenthalpie 90
– Zustandsfunktion 89
Entladen, elektrochemische Zelle 156
Entmineralisierung, Knochen, Übersäuerung 124
Entropie 91
– Änderungen/Einflüsse 91
– Chelat-Effekt 172
– Lösungsvorgänge 105
– Reaktionsentropie 91
Entropieloch 92
Enzyme 55
– Aktivität, Pufferlösungen 130–131
– Kinetik 230
– Nebengruppenelemente 21
– Schlüssel-Schloss-Prinzip 343
– Stereoselektivität 337
– Wasserlöslichkeit 68
– Zellen 62
Enzymkinetik 228–229, 239
– Fließgleichgewicht (steady state) 228–229
– Wechselzahl (turnover number) 230
Epimerasemangel 394
Epimere, Monosaccharide 381
Epoxide 246, 248
Erdalkalihalogenide 106
Erdalkalihydroxide 117
Erdalkalimetalle 18, 20, 30
Erdalkalioxide 117
Erdalkalisalze 20
Erdgas 188, 194, 198, 202–203, 251
Erdmetalle 18
Erdöl 188, 194, 203
– Decalin 197
E1-Reaktionen 270–271
E2-Reaktionen 269–270
Ergotamin 410
Erhaltung der Ladung bzw. Masse 84
Ernährung, Säure-Basen-Haushalt 138
erythro-Form, Threonin 341–342
Erythromycin 63, 328
Erythrose 379–380
– D-Erythrose 379
– L-Erythrose 379
Erythrozyten 4
ESI (Elektrospray-Ionisation) 365
essenzielle Aminosäuren 351
essenzielle Fettsäuren 296, 313
essenzielle Monosaccharide 401–402
Essigsäure (Acetat) 113, 116, 121, 128, 230, 241–242, 254, 292, 296, 299–300, 309, 316
– Ethanolabbau 227
– pH-Wert 124
– pK_S-Wert 121, 299, 353
– Summen-/Strukturformel 38
– Titration(skurve) 129, 133
– undissoziierte 128
Essigsäureethylester (Ethylacetat) 311, 329, 478
– ^{13}C-NMR-Spektrum 435
Ester
– cyclische 296
– funktionelle Gruppen 184
– Hydroxycarbonsäuren 296
Esterasen 310
Esterbildung
– Aminosäuren 358
– Carbonsäureester 310
– nucleophile Acylsubstitution 311
Esterbindungen, Hydrolyse 324
Esterhydrolyse
– alkalische 311
– Carbonsäureester 310
Esterkondensation 311–312
Esterverseifung 311
Estradiol (Östradiol) 243, 245
Ethan 42, 188, 212
– Kalotten-Modell 192
– Konformere 192
– Molmasse 236
– Newman-Projektion 192
– Sägebock-Schreibweise 192
– Schreibweisen 192
– Siedepunkt 189, 236
Ethanal 275, 283, 286, 288
Ethanal-oxim 283
1-Ethandiol 239
Ethandisäure 297
Ethanol 234, 241, 248, 344
– Abbau, Acetaldehyd 241
– Kokarzinogen 241
– Konzentration, letale 241
– Methanolvergiftung 241
– Molmasse/Siedepunkte 236
– Vergällung 241
– Vergiftung 241
Ethanolamin 258, 358
Ethanolgehalt, Alkohole 86
Ethanthiol 251
Ethen 43, 198, 204–205, 209
– Mehrfachbindungen 42
– Pflanzenhormon 205
– sp_2-Orbital 42
– Summenformel 204
Ether 47, 69, 167, 246–250, 314
– aliphatische 246
– Antioxidanzienzusatz 248
– cyclische 232, 246
– Darstellung 248
– Eigenschaften/Nomenklatur 246–247
– funktionelle Gruppen 184
– Konstitutionsisomere 246
– Methoxygruppe 246–247
– nucleophile Substitution 248, 264–265
– Reaktionen 247–249
– Säure-Base-Verhalten 247–248
– Siedepunkte 247
– (un)symmetrische 246, 248
Etherhydroperoxid 248
Etherperoxid 248
Ethin 42–43, 212
– Dreifachbindung 43
– Mehrfachbindungen 42
Ethoxyethan 246
Ethyl 190
Ethylacetat (Essigsäureethylester) 311, 329
Ethylalkohol 234
Ethylchlorid, Vereisen 59
Ethylen 204
Ethylendiamin 169
Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) 169–170, 172
– Schwermetallvergiftungen 176
Ethylenglycol 239–240
Ethylenoxid 246
Ethylester 311
Ethylethanoat (Essigsäureethylester) 311
Ethylmercaptan 251
5-Ethyl-2-methylheptan 191
Ethylmethylketon 275–276
Evolution, chemische 20
E^0-Wert (Normalpotenzial) 153
– Edelmetalle 154
– Halbedelmetalle 148
– Redoxpaar, Oxidations-/Reduktionskraft 152
exergone Reaktion 92
Exopeptidasen 365
exotherm 58
exotherme Reaktionen 89
Extinktionskoeffizient, molarer, UV/VIS-Spektrometrie 428
Extraktion 77
– Stoffe 69
ΔE_{Zelle} 151
E/Z-Isomerisierung, Rhodopsin 284
E/Z-Nomenklatur, Olefine 340

F

FAB (fast atom bombardement), Massenspektrometrie 439
FAD (Flavin-Adenin-Dinucleotid) 416
$FADH_2$ 163, 416
Fällungs-Reaktion 83
– Niederschlag 107
– Salze 107–108
β-Faltblattstruktur, Peptide 366–367

Faraday-Konstante, Nernst-Gleichung 154
5-Farnesyl-cystein 373
Farnesyltransferase 373
FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe) 45, 262
Fehling-Lösung 277, 360, 382
Feinstaub, Laserdrucker 57
Feldspatkeramik 422
Ferritin 405
fest 51–52
Feststoffe 55–57
– amorphe 56
– Energie, kinetische 51–52
– Kristallgitter 51
– kristalline 55
– Löslichkeit 67
– Modifikationen 55–56
Fette 182
– Emulgation, Gallensäuren 242
– Esterhydrolyse 311
Fetthärtung 313
fettlöslich 68
Fettsäuren 296
– *cis*-/*trans*-Fettsäuren 313
– essenzielle 313
– mehrfach ungesättigte 313
– Natriumsalze 312
– ungesättigte 203, 312
Fieber 90–91
Filterpapier, Filtration 77
Filtration 77
– Membranen, semipermeable 72
Fingerhut (*Digitalis purpurea*) 395
Fingerprint-Bereich, IR-Spektroskopie 432
Fischer-Projektion 339–341, 379
– Aminosäuren 351
Fischleberöl 243
Flavin 416
Flavin-Adenin-Dinucleotid (FAD) 416
Flavin-mononucleotid (FMN) 416
Flavoproteine 416
Fließgleichgewicht (steady state), Enzymkinetik 98–99, 228–229
flüssig 51–52
Flüssig-Flüssig-Verteilung 77
Flüssigkeiten 54–55
– Adsorption 71
– Energie, kinetische 51–52
– Gravitationskräfte 54
– Löslichkeit 61, 67–68
– Oberflächenspannung 54–55
– Phasenwechsel 54
– Viskosität 55
Flüssigkeitschromatographie 77, 79
Fluidität (Beweglichkeit), Membranen 325
Fluor 21, 27, 30, 186
– Bindigkeit 37
– Elektronenkonfiguration 10, 34
– Ionenbildung 34
– Kernladungszahl 34
– Knochen/Zahnschmelz 27
– Molekülmasse 37
– Oxidationskraft 147
– radikalische Halogenierung 200
– Summenformel 35
Fluor-18 25
Fluorapatit 107
Fluorchinolone 392, 415
Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) 45, 262
Fluoressigsäure 298
Fluorid 35, 111, 167
5-Fluorouracil 414
Fluorwasserstoff 46
Flush-Syndrom, Alkoholwirkungen 217
FMN (Flavin-mononucleotid) 416
$FMNH_2$ 416
Folsäure 219, 328, 416
Folsäurehemmer 393
f-Orbitale 12
Formaldehyd 241, 273, 275, 280, 357
– in der Anatomie 275
– Methanolvergiftung 241
Formalin 275
Formamid 317
Formelmasse, molare 35
Formiat 300
Fourier-Transformation, NMR-Spektrometrie 432
Fragmentierung, Massenspektrometrie 439
freie (einsame) Elektronenpaare 38, 46, 165
freie Radikale 162
freie Reaktionsenthalpie 92
Fremdsalze, Kombination mit Säuren 122
Frigen 262
Frostschutzmittel, Ethylenglycol 239
– Fruchtzucker s. Fructose
β-D-Fructofuranose 385
β-D-Fructopyranose 385
Fructose 277, 381, 393
– D-Fructose 381, 393
Fructose-1,6-bisphosphat 286–287, 381
Fructose-6-phosphat 381–382
L-Fucose 387, 400
fünfgliedrige Heterocyclen 381–386
Fullerene 57
Fumarat/Fumarsäure 212, 297
funktionelle Gruppen
– Carbonsäuren 302–304
– Kohlenstoff 184–185
– Verbindungen, einfache 219–256
Furan 403
Furanosen 366, 384–385, 388
Fusarium 297, 314

G

ΔG (Gibbs-Energie) 92
ΔG^0 (Gibbs-Reaktionsenergie) 92–93, 225–226
$\Delta G^{\neq}$ (Gibbs-Aktivierungsenergie) 225–226, 238, 337
– Alkane 190
– Katalysator 214
GABA (γ-Aminobuttersäure) 350, 358
Gadolinium, MRT 435
Gadovist 435
Gärung, alkoholische 241
Galactopyranose, β-D-Galactopyranose 386
β-D-Galactopyranosyl 400
α-D-Galactopyranosyl-(1-->4)-D-glucopyranose 393
D-Galactose 381, 400
β-Galactosidase 394
– Mangel 394
Galaktosämie 394
Gallensäuren 286, 302
– Fettemulgation 242
Gallensaft, pH-Wert 125
Gallium 55
– Thermometer 54
Gallium-68 25
Ganglioside 399–400, 402
Gasaustausch, Lunge 70
Gaschromatographie 77, 79–80
Gasdruck 52
Gas(e) 52–54
– Adsorption 71
– Druck/Druckmessung 52
– Energie, kinetische 51–52
– ideales 53
– Konzentration im Lösungsmittel 70
– Löslichkeit 68
– Molvolumen 54
– Normaldruck 52–53
– Partialdruck 70
– Zustandsgrößen 53
Gasembolie 81
– Taucher 68
gasförmig 51–52
Gasgesetz(e) 53–54
– allgemeines 53
Gaskonstante
– allgemeine 53
– Nernst-Gleichung 154
Gasmasken 71
Gasmischungen 63
Gastritis
– Antazida 127
– Übersäuerung 127
Gefrierpunkt, Erniedrigung 58
Gefriertrocknung 59–60, 369
Gegendruck (Turgor) 52
– Zellen 52
Gegenstromverteilung 70
Gehaltsbestimmung, Titration 130
Gehirn, Phosphor 330
gekoppelte Reaktionen 97–98
Gel 64
Gelbkörper 277
Gelchromatographie 79
Gelelektrophorese 80
Gelfiltration 79
genetischer Code 413–414
– Triplett 413
Gentamicin 36
geometrische Isomerie, Alkene 204–205
Gerätesterilisation 59
Germanium 30
Geruchssinn, Schwefelverbindungen 251
gesättigte Kohlenwasserstoffe 188, 194–195
gesättigte Lösungen 67–68
Gesamt-Dipolmoment, Wassermolekül 47
Gesamtladung, Metallkomplexe 168
geschlossene Systeme 98
– Thermodynamik 88
geschwindigkeitsbestimmender Schritt, Reaktionen 224
Geschwindigkeitsgesetz 222
Geschwindigkeitskonstante *k* 222
Gesetz(e)
– Geschwindigkeitsgesetz 222
– Henry-Dalton-Gesetz 70
– Lambert-Beer-Gesetz 428
– Massenwirkungsgestz (MWG) 94, 118, 353
– Nernst-Verteilungsgesetz 69–70
Gewebshormone 296, 313
– Prostaglandine 304
gewebsisotone Lösungen 104
Gewichtsprozente, Lösungen, Massenanteil 86
gewinkeltes Molekül 47
ΔG_{Hin} 95
Gibbs-Aktivierungsenergie ($\Delta G^{\neq}$) 213, 225–226, 238, 337
– Alkane 190, 201
– Katalysator 214
Gibbs-Energie (ΔG) 92–93, 95–97, 99, 151, 213
– Chelat-Effekt 172
– chemisches Gleichgewicht 95–97
– Hydrolyse 280, 329–330
– Redoxreaktion 151
– Standardbedingungen 92–93
– unter Standardbedingungen 96
Gibbs freie Energie 92
Gibbs freie Reaktionsenthalpie 92
Gibbs-Helmholtz-Gleichung 92–93
Gibbs-Reaktionsenergie (ΔG^0) 96, 172, 225–226
– Hydrolyse 329
Gicht 111, 138, 323
Ginkolid 211
Gitterenergie (ΔH_{Gitter}) 101–102, 105
– Salze 35
Glaselektrode, pH-Messung 158
Glaskörper, Wassergehalt 66
Glaubersalz (Na_2SO_4) 104
Gleichgewicht
– chemische Reaktionen 94–95
– chemisches 93–97
– dynamisches 93
– in Gegenwart von Membranen 71–76
– heterogenes 67–81, 106
– homogenes 93
– seelisches 99
– thermodynamisches 99
Gleichgewichtskonstante 94
Gleichgewichtsreaktionen
– Edukte 94
– Energiediagramm 96
– Katalysator 95
– Konzentrationsänderungen 95
– Temperaturänderungen 95
Gleichungen, chemische 83–84
Glia 69
Gliadine 366
Gluconsäure, *D*-Gluconsäure 382
Glucopyranose 385, 392
– α-D-Glucopyranose 383, 385, 388
– β-D-Glucopyranose 383, 385–386, 388, 392
– β-L-Glucopyranose 386
– D-Glucopyranose 388
α-D-Glucopyranosyl-(1-->2)β-D-fructofuranosid 393
α-D-Glucopyranosyl-(1-->1)α-D-glucopyranosid 394
β-D-Glucopyranosyl-(1-->4)-D-glucopyranose 392–393
D-Glucosamin 387, 398
Glucose 288, 381–382, 402
– alkoholische Gärung 241
– D-Glucose 378, 381, 393
– Konzentration im Blut 375
– Reaktionsenthalpie 90
– Wasserlöslichkeit 68
– Zellen 62
Glucose-1-phosphat, Glykogen 399
Glucose-6-bisphosphat 382
Glucose-6-phosphat 381
Glucoselösung, Druck, osmotischer 73
Glucoseoxidase 151
Glucose-Toleranzfaktor, Chrom 27
β-Glucosidasen 396–397

Glucuronide 367, 389, 402
– β-D-Glucuronid 367
Glucuronierungs-Reaktionen 389
D-Glucuronsäure 382, 398
Glutamat 284
Glutamat-Oxalacetat-Transaminase (GOT) 284, 430
Glutamat-Pyruvat-Transaminase (GPT) 284
Glutamin 350, 356
Glutaminsäure 350, 356, 358, 416
Glutarsäure 296–297
Glutathion 203, 254, 362
Glutathion-Peroxidase, Selen 27
Gluten, Prolin 366
Glycerat 302
Glycerin 239–240, 312–313, 324–325, 328
Glycerin-3-phosphat 324
Glycerinaldehyd 336, 339–340, 357, 379
– Chiralitätszentrum 379
– D-Glycerinaldehyd 340, 357, 379
– L-Glycerinaldehyd 340, 379
– R-Glycerinaldehyd 340
– S-Glycerinaldehyd 340
Glycerinaldehyd-3-phosphat 185, 286–287, 324, 381
Glycerin-3-phosphat 324, 329
Glycerinsäure 302
Glycerinsäure-1,3-bisphosphat 326
Glycerintrinitrat 328
Glycerol 239–240
Glyceroltrinitrat 328–329
Glycerophospholipide 239, 325
Glycin 169, 185, 350–351, 356, 358, 361, 363
– Elektrophorese 355–356
– isoelektrischer Punkt 355–356
– pK_S-Wert 355
Glycinat 169
Glycin-hydrochlorid, Titrationskurve 354
Glycinmethylester 358–359
Glycin-Puffer 335, 354
Glycol 239–240, 278
Glycylglycin 360
Glykane 396
Glykobiologie 401
Glykogen 378, 397–398, 402
Glykogenbildung 381
Glykokalix 377, 401
Glykolipide 399–401
Glykolyse 241, 381
Glykonährstoffe 402
Glykoproteinbildung 381
Glykoproteine 400–402
Glykosaminoglykane 398
Glykoside 388–390
– Eigenschaften 389
– herzwirksame 395
– N-Glykoside 389–390
– O-Glykoside 390
glykosidische Bindung 388–389
– α-glykosidische Bindung 402
– β-glykosidische Bindung 402
Glykosylierung 399
– Aminosäuren 373
Glykosyltransferase 21
Glyphosat 324
Glyphosatresistenz 324
Gold 31
GOT (Glutamat-Oxalacetat-Transaminase) 284, 430
GPT (Glutamat-Pyruvat-Transaminase) 284
Graphen 56–57
Graphit 56
– Anisotropie 56
Gravitationskräfte, Flüssigkeiten 54
Grenzformel, mesomere 44
– Benzol 214
grobdispers 64
ΔG_{Reakt} 95
Gruppen 17
Guanidin 322
Guanidinium-Ion 322
Guanidylgruppen, Hydrolyse 322
Guanin 388, 390, 411–413
Guanosin 411
Gyrasehemmer 415
Gyrasen 415

H

ΔH^0 (Reaktionsenthalpie) 89, 92, 198
– Alkane, Verbrennung 202
Häm 175–176, 405, 418
Häm-Eisenproteine 406
Hämoglobin 4, 163, 175, 368, 405
– Eisen 21, 27, 405–406
– Porphyrin 175
– Proteinpuffer 136
– Pufferkapazität 136
– Pyrrolringe 175
– Sauerstoffbindung 70, 175
Häm-Oxygenase 177
– Kohlenmonoxid (CO) 177
Händigkeit (Chiralität) 333–334
Halbacetale 281–282, 314
– cyclische 281, 383–385
– – Mutarotation 383–384
Halbaminal 282
Halbedelmetalle
– E^0-Wert 154
– Spannungsreihe 154
Halbmetalle 30
– Spannungsreihe 154
Halbwertszeit
– chemische Reaktionen 223–224
– konstante 223
– Radioisotope 23
– Reaktionen 223–224
Halbzelle
– elektrochemische Zelle 149
– Elektrodenpotenzial 151–152
– Elektronenfluss 152
– Normalpotenzial (E^0) 152–153
– Oxidations-/Reduktionskraft 150
– Potenzial, negatives/positives 152, 156
– Redoxpotenzial 154
– den Standardbedingungen, nicht entsprechende 154
Halluzinogene, LSD 410
Halogenalkane 206, 254, 261–263, 268–269
Halogenaromate 261–263
Halogene 18, 20, 30, 33, 186
Halogenide 266
halogenierte Kohlenwasserstoffe 202
Halogenierung, radikalische, Alkane 200
Halogenwasserstoff 206, 254, 269
– Eliminierung 268
Halothan 201–202, 246–247, 261
Harn, Wassergehalt 66
Harnfluss, süßer (Diabetes mellitus) 375
Harnsäure 68, 322–323, 388, 411
– Tautomere/-merie 322
Harnsteine 138
Harnstoff 38, 68, 172, 182, 321–323
– Dialyse 72
– Hydrolyse 322
– Summen-/Strukturformel 38
Harnstoff/Formaldehyd-Harze 322
Harnstoffzyklus 322
Haschisch 318
Hauptgruppenelemente 16, 18–19
– Atomradius 33
– Elektronegativität 32–33
– Ionenradius 33
– im menschlichen Körper 21
– Periodensystem 16, 18–19
– Stoffwechselfunktion 22
Hauptquantenzahlen 8
Hauptsatz
– erster, Thermodynamik 88
– zweiter, Thermodynamik 91
Haushaltszucker 393
Hautkrebs-Risiko, UV-B-Strahlung 45
Haworth-Formel 383–384
H-Brücken, Wasser 60
HDL (high density lipoprotein) 243
Heilerde 71
Hektopascal (hPa) 52
Helicobacter pylori 127
Helium 19, 68
– Elektronenkonfiguration 10
– Kernfusion 24
α-Helix, Peptide 367
Henderson-Hasselbalch-Gleichung 132
Henry-Dalton-Gesetz 70
Heparin 396, 398, 402
Hepatitis
– Glutamat-Oxalacetat-Transaminase (GOT) 430
– Transaminasen 284
n-Heptan 202
– Oktanzahl 202
Herbizide 262
Heroin 259
Herzinfarkt (prophylaxe)
– Acetylsalicylsäure 293
– Heparin 398
– Omega-3-Fettsäuren 295, 313
herzwirksame Glykoside 395
Heß-Satz 90
Heteroaromate 403
Heteroatome 183
Heterocyclen 381–394, 403–418
– fünfgliedrige 381–386, 403–408
– mehrkernige 409–411
– sechsgliedrige 409
heterogen 63
heterogene Katalyse 215
heterogene Stoffe 65
heterogene Systeme 64
heterogenes Gleichgewicht 67–81
heterogenes Gleichgewicht, dynamisches, Salzlösung 106
Heteroglykane 396
heterolytischer Bindungsbruch 198–199
heteropolare Bindungen 34
Hexaaquocobalt(II)-Ion 173
Hexaaquocobalt(III)-Ion 173
Hexacyanoferrat(II)-Ion 167, 171
2,4-Hexadien 210
2E,4E-Hexadiensäure 299
Hexamere, Wasser 61
Hexammincobalt(II)-Ion/-Komplex 173
Hexammincobalt(III)-Ion/-Komplex 171, 173
Hexan 68–69
– *n*-Hexan 189
Hexanoylchlorid 291, 307
1,3,5-Hexatrien 213
2-Hexen 204–205
Hexosen 277, 381–382
ΔH_{Gitter} (Gitterenergie) 105
ΔH_{Hyd} (Hydratationsenthalpie) 102–103, 105
Hilfsreagens, chirales 343
Hinreaktion 93, 95
Hirnödem, Osmodiuretika 74
Histamin 261, 358
– Allergien 338, 357
Histaminrezeptoren 338
Histidin 174–175, 350–351, 356, 358, 408, 418
Histone 373
ΔH_L (Lösungsenthalpie) 105
^{1}H-NMR-Spektrum/Spektroskopie 433–434
Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) 79–80, 438–439
Hochofenprozess 140
Holz 397
Holzgeist (s. Methanol) 240
Holzverbrennung 114–115
homöopolare Bindungen 37
homogen 63
homogene Katalyse 215
homogene Lösungen 86
homogene Stoffe 65
homogene Systeme 63
homogenes Gleichgewicht 93
Homoglykane 396
homologe Reihe, Alkane 188
homolytischer Bindungsbruch 198–199
Homopolymere 423
Hormone 182
– Schilddrüse 359
HPLC (Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie) 79–80, 438–439
Hückel-Regel 213
Humaninsulin 374
– Aminosäuresequenz 373–374
Hund-Regel 9
Hyaluronsäuren 396, 398, 425
Hybridisierung 39
– sp^2-Hybridisierung 40, 42, 183
– sp^3-Hybridisierung 40, 183
– sp^3d^2-Hybridierung 148
Hydrat 280
Hydratation, Salze 102–104
Hydratationsenthalpie (ΔH_{Hyd}) 102–103, 105
Hydrate 281
Hydrathülle 62, 102
Hydratisierung
– Alkanole 239
– Alkene 206–207
– Carbonsäuren 301
– Metallkomplexe 170
– Peptide/Proteine 369
Hydratwasser 170
Hydrazin 48, 283
Hydrazon 282
Hydrid-Ion 146, 285, 409
– NADH, Abspaltung 285
– Oxidationsstufe 146
Hydrierung
– Alkene 198, 206, 208–209
– Carbonylgruppe 285
– Chinone 289–290
Hydrierwärme 198, 209, 213
Hydrochinon (= 1,4-Dihydroxybenzol) 240, 244, 289, 293

Hydrochlorid 353, 358
– Amine 257–258
Hydrogele 425
Hydrogencarbonat 35, 116, 136
– pK_s-Wert 121
Hydrogencarbonat-Ion, Blutplasma/Interzellularraum 105
Hydrogenphosphat 116, 118, 134, 145
– pK_s-Wert 121
Hydrogenphosphat-Ion, Blutplasma/Interzellularraum 105
Hydrogensulfat 116
– pK_s-Wert 121
Hydrogensulfid 116
– pK_s-Wert 121
Hydrohalogenierung, Alkene 206
Hydrolyse 307
– alkalische, Triacylglycerine 312
– Amide 318–319
– Carbonsäurederivate 305
– Esterbindungen 324
– Gibbs-Energie 280, 329–330
– Guanidylgruppen 322
– Harnstoff 322
– Monosaccharide 392
– Polypeptide 364
Hydronium-Ion 114, 119, 166
– Neutralisation 126
– pK_s-Wert 121
Hydroperoxide 203, 248
Hydroperoxyl-Radikal 203
hydrophil 68–69, 194
hydrophile Aminosäuren 352
hydrophile Carbonsäuren 300–301
hydrophob 68, 194
hydrophobe Alkanole 236
hydrophobe Aminosäuren 352
hydrophobe Kohlenwasserstoffe 194
hydrophobe Wechselwirkungen 301
– Aminosäuren 370
– Stofftrennung 77
hydrostatischer Druck 73
Hydroxid 35, 167
Hydroxid-Ionen 119
– Basen 113–114
– Neutralisation 126
2-Hydroxybenzaldehyd 275
Hydroxybenzol (s. Phenol) 235
β-Hydroxybuttersäure/-butyrat 276
γ-Hydroxybuttersäure/-butyrat 314
3-Hydroxybuttersäure/-butyrat 302
Hydroxycarbonsäuren 302
– α-Hydroxycarbonsäuren 302
– β-Hydroxycarbonsäuren 303
– Ester 313
Hydroxygruppe, Alkanole/Phenole 233
Hydroxylamin 283
Hydroxylapatit 107, 111, 330
Hydroxyl-Radikal 203
4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd 275
2-Hydroxynaphthalin (Naphthol) 235
4-Hydroxyprolin 373
5-Hydroxytryptamin (5-HT) 410
Hyperammonämie, Leberkoma 323
Hyperforin 211
Hyperglykämie, Diabetes mellitus 375
Hyperoxid-Ion 203
Hyperthermie, artifizielle 91
Hyperthyreose 359
hypertonische Lösungen 74, 104
Hyperventilation 136
– Azidose, respiratorische 136
hypochlorige Säure 142
Hypophosphatämie 330
Hypothyreose 359
hypotonische Lösungen 74
Hypoxie 162

I

ideales Gas 53
IgE-vermittelte Überempfindlichkeitsreaktion 357
Imidazol 404, 408, 418
Imide 318
Imine 184, 282–283
– funktionelle Gruppen 184
Immunsystem, adaptives 415
Indigo, UV/VIS-Spektrometrie 429
Indikatoren 125–126
– Pflanzenfarbstoffe 126
– pH-Wert 125–126
– Titration 130
– Umschlagsbereich 125–126
Indikatorpapier/-streifen 126
Indol 409–410, 418
Indol-Derivate, Alkaloide 409
Indolessigsäure 409–410
induktiver Effekt, Carbonsäuren 298–299
inerte Metallkomplexe 171
Inhalationsnarkose 70, 148
– Diethylether 247
– Halothan 202
Inositol 240
Inositol-1,4,5-biphosphat (IP_3) 325
Inositol-triphosphat (IP_3) 240, 245
Insektenzucker 394
Insektizide 261
– lipophile 69
Insulin 254, 364, 373–376
– A-Kette/B-Kette 373–374
Insulin-Analoga 374–375
Insulinmangel 375
Insulinresistenz im Gehirn, Alzheimer-Erkrankung 372
intermetallische Phasen 30
– Legierungen 30
International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) 190
Inversion 337
– S_N2-Reaktion 266
Invertase 393
Invertzucker 393–394
Iod 7, 21, 147
– Atommasse 7
– Isotope 7
– Ordnungszahl 7
– Oxidationskraft 147
– Radikalfänger 201–202
– radikalische Halogenierung 200
– Schilddrüsenhormone 27, 359
– Wunddesinfektion 142
Iod-123 25
Iod-125 25
Iod-131 25
Iodalkan 248, 264
– nucleophile Substitution 264
Iodid 35, 167
Iodmethan 263
Iodophore 142
Iodwasserstoff 46
Ion-Dipol-Wechselwirkung 170
– Salze 102
Ionen
– Formeln 35
– hydratisierte 103
– Körperflüssigkeit 104
– komplexe, Oxidationsstufen 145
– Ladung 35
– mineralische 104
– Namen 35–36
– Oxidationsstufen 35, 146
– Übergangsmetalle 174
– Wertigkeit 35
Ionenaustausch, Stofftrennung 77
Ionenaustauschchromatographie 79, 364–365
– Peptide 365
Ionenbildung, Neigung 32–33
Ionenbindung 29, 31–36, 46
– Salze 33–35
Ionengitter 34
– Salze 34
Ionenkanäle 75, 103
– Selektivitätsfilter 103
Ionenprodukt, Wasser 118–119
Ionenradien/-radius 33–34
– Hauptgruppenelemente 33
– Salze 103
Ionentransport, Zellmembran 103
– Ionenverteilung im Körper 104–105
Ionenwanderung
– Elektrolyse 109
– Wurzelkanal 110
Ionisierungsenergie 31
Ionophorese/Iontophorese 110
– Wurzelkanalbehandlung 110
IR-Spektroskopie 431–432
– Fingerprint-Bereich 432
– Schwingungsanregung 431–432
– Spektrenauswertung 432
IR-Spektrum 432
Isoalloxazin 416
isobarer Druck 89
Isobutan 189, 201
– Strukturformel 189
Isocitrat 302
Isocitronensäure 302
isoelektrischer Punkt
– Aminosäuren 355–357
– Glycin 355–356
– Tripeptide 361
Isofluran 247
Isoleucin 351
Isomaltose 392, 397
Isomerase 379
Isomerie
– Arten 344
– geometrische, Alkene 204–205
– organische Moleküle 344
Isooctan, Oktanzahl 202
Isopren 210–212, 338
Isoprenoide 211
Isopropanol 220, 234
– Siedepunkt 278
Isopropyl 190
isotherm 89, 92
isotonische Kochsalzlösung 74
isotonische Lösungen 74
Isotope 5, 7
– Chlor 5
– Elemente 6
– instabile/radioaktive (s. Radioisotope) 5, 23
– Kohlenstoff 6
– Periodensystem 16
– stabile 5
– Uran 5
– Wasserstoff 6
Isotopenhäufigkeit 6
ITS-Temperatur 90
IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 190
– Carbonsäuren 296

J

Joule 88
Juglon 290

K

$K_{1/2}$-Wert 97
K^+/Na^+-Pumpe 72
Kältezittern 90
Kalium 7, 21, 165
– Atommasse 7
– Hydratationsenthalpie/Ionenradius 103
– Isotope 7
– Massenanteil im menschlichen Körper 21
– Ordnungszahl 7
Kaliumcarbonat (K_2CO_3) 115
Kaliumchlorid 20, 147
– Gitterenergie (ΔH_{Gitter}) 102
Kaliumcyanid 168
Kaliumhexacyanoferrat(II) 168
Kaliumhexacyanoferrat(III) 168
Kaliumhydroxid 114
Kaliumiodid 36, 147
Kalium-Ion 35
Kalium-Ionen-Kanäle 103
– membrangebundene 103
Kaliumpermanganat 35, 249–250, 253
– Wunddesinfektion 142
Kaliumphosphat 35
Kaliumcyanid 168
Kalomel-Elektrode 158
Kalorien (kcal) 88
Kalorimeter 90
Kalotten-Modell 191–192
– Alkane 192
Kammerflimmern, Adrenalin 258
Kampfgas 467
Kapillar-Gaschromatographie 79
Karies
– Saccharose 394
– Säure-Basen-Haushalt 138
Katalase 203, 229
Katalysator 160, 206, 214–215, 227, 239
– Gibbs-Aktivierungsenergie $\Delta G^{\neq}$ 227
– Gleichgewichtsreaktionen 95
– Phasentransfer-Katalysator 249
Katalyse 226–228
– heterogene/homogene 227
– Säurekatalyse 306
Kathode
– elektrochemische Zelle 150
– Elektrolyse 109
kathodische Reduktion, Elektrolyse 109
Kationen 31
– Aminosäuren 354
– Bildung 32
– Blutplasma/Interzellularraum 105
– chemische Reaktionen 139
– hydratisierte 102
Kautschuk 210–211
Kayser-Fleischer-Kornealring 177
K_b (Basenkonstante) 114
– Amine 257
kcal (Kalorien) 88
K_d (Zerfallskonstante), Metallkomplexe 171
Keilstrich-Formel, Alkane 191–192

Keloidbildung, Säure/Laugen-verätzungen 123
Kelvin 52–53
Keramik-Werkstoffe 422
Keratin 254
– α-Keratin 372
Kernfusion 24
Kernladungszahl (KLZ) 4–5
– Fluor/Natrium 34
Kernreaktoren 23
Kernresonanz, NMR-Spektroskopie 433
Kernspaltung 23–24
– Atomkerne 23–24
– Isotope 5
Kernspin, NMR-Spektroskopie 433
Kerntemperatur 90
– Erhöhung 90
– Tagesrhythmus 90
Ketocarbonsäuren 287, 303–304
– α-Ketocarbonsäuren 283, 303–304, 430
– β-Ketocarbonsäuren 303–304
– Keto-Enol-Tautomerie 279
Keto-Enol-Gleichgewicht 303
Keto-Enol-Tautomerie 278–280
– Aldehyde/Ketone 278–280
– Carbanion 278–279
– CH-Acidität 278–279
– Energie aus der Enolform 280
– Enolat-Ion 278–279
– Ketocarbonsäuren 303
– Tautomerie-Gleichgewicht 279
Ketoform 279
α-Ketoglutarat/-glutarsäure 284, 303
Ketone 238, 252, 257–284, 286–288
– Aldol-Kondensation 285–286
– Alkanole/Alkohole 277
– – Oxidation 224
– – sekundäre 277
– Amine, primäre, Addition 282–287
– Carbonylgruppe 273
– – Reduktion 285
– CH-Acidität 278
– Eigenschaften/Herstellung 277–278
– Halbacetale, cyclische 383
– Hydrate 280
– Kondensation 282
– Löslichkeit 278
– Nomenklatur/Struktur 275–277
– Polarisierung 274–275
– Reaktion mit Alkoholen 281–282
– Reaktivität 274–275
– Siedepunkte 277–278
– Wasser, Addition 280
α-Ketonsäuren 430
Ketonurie 276
Ketosen 377, 381
Ketotriose 379
Kettenabbruch/-fortpflanzung, Chlorierung, Alkane 200
K_f (Bildungskonstante), Metallkomplexe 171–172
K_{gas} 97
Kieselgel 71
K_{ind} 125
– Kinetik, chemische Reaktionen 221–231
kinetische Energie 51, 58
kinetische Größe, Nucleophilie 265
kinetische Kontrolle 210
– Enantiomere 337
– Reaktionen 94, 226
Klebereiweiß, Getreide 366
Klimaschützer im Auto und Keller 160
Knallgasreaktion 84, 143, 159–162, 214, 221–222
– exotherme/exergone 93
– Katalysatoren 160
– Protonengradienten 160
– Reaktionsgleichung 85
– Sauerstoff/Wasserstoff-Halbzelle 159
– Sauerstoff/Wasserstoff 143
– Standardreaktionsenthalpie 89
– stöchiometrische Berechnungen 85
– Umkehr 160
– zelluläre 160
Knochen, Entmineralisierung durch Übersäuerung 124
Knochenbildung 107
Koagulationsnekrose, Säure-/Laugenverätzungen 123
Kochsalz (= Natriumchlorid) 34, 36, 111
– chemische Reaktionen 139
– Fällungs-Reaktion 108
– Gitterenergie (ΔH_{Gitter}) 102
– pH-Wert 127
– Kochsalzlösung, isotonische/physiologische 74
Körper(flüssigkeiten)
– Ionen(verteilung) 104–105
– pH-Wert 125
– Verteilungsprozesse 69
– Wassergehalt 66
Kohle 203
Kohlendioxid (CO_2) 20, 46, 57, 114, 135, 140, 187, 304
– alkoholische Gärung 241
– Eisenoxid, Reduktion 142
– Phasendiagramm 59–60
– pK_s-Wert 121
– Schwingungsfreiheitsgrade 431
– Summenformel 84
– Valenzstrichformel 46
Kohlenhydrate 182, 377–402
– Anomere 383
– Bausteine 377–378
– Biopolymere 377–378
– funktionelle Gruppen 185
– Klassifizierung 377
– Oxidation 378
– reduzierende 382
– Stoffwechsel, Zink 21
– Summenformel 377
– Verwertung 378
Kohlenmonoxid (CO) 46, 84, 167, 176
– Atemgift 175, 405
– Häm-Oxygenase 177
– Valenzstrichformel 46
Kohlensäure 114, 116, 122, 135, 303, 321–323
– Derivate 321–322
Kohlensäuredichlorid 321
Kohlensäure-Puffer 135–136
– Blut 136
– pH-Wert 135
– pK_s-Wert 135
Kohlenstoff 7, 20–21, 30, 40–41, 56, 140, 181
– amorpher, Laserdrucker 57
– Bindigkeit 37
– Bindung, kovalente 186–187
– Bindungsverhältnisse 182–184
– Elektronegativität 45
– Elektronenkonfiguration 10, 40–41
– Elektronenoktett 186
– funktionelle Gruppen 184–185
– Isotope 6–7
– Massenanteil im menschlichen Körper 21
– Modifikationen 56–57
– Ordnungszahl 7
– Oxidationsstufe 146
– Reaktionstypen, elementare 185–186
– tetraedrischer 187
– Valenzelektronen 11
Kohlenstoff-34 25
Kohlenstoffatom
– primäres, sekundäres, tertiäres bzw. quartäres 190
– sp^3-Hybridisierung 41
Kohlenstoffgruppe 8, 18
Kohlenstoff-Radikale 201
Kohlenwasserstoffe 42, 181–219
– aliphatische 188, 195
– Alkylsubstituenten 190
– chlorierte (CKW) 69, 199, 216, 261
– flüssige 68
– gesättigte 188, 190, 195
– halogenierte 202
– hydrophobe/lipophile 194
– Löslichkeit 194
– physikalische Eigenschaften 194–195
– Siedepunkte 194, 236
– Skelettschreibweise 191
– ungesättigte 199–200
– Van-der-Waals-Kräfte 194
– Zickzack-Kette 193
Kollagen 254
kolloidale Lösungen 63
kolloid-disperse Systeme 63
Kolonne, Destillation 76
Komplementärfarbe 173
π-Komplex, Alkene 206, 208
σ-Komplex, Bromierung 217
Komplexometrie 176
Komplexstabilität
– Metallkomplexe 171–172
– thermodynamische Größe 171
Kondensation, Aldehyde/Ketone 282
Kondensationsmittel, Peptide 364
Konfiguration
– chirale Verbindungen 338
– organische Moleküle 344–345
Konfigurationsisomere/-isomerie 341, 344
– Alkene 205
– Threonin 341–342
Konformation
– organische Moleküle 344–345
– Pyranosen 385
Konformationsisomere, Alkane 191–193
Konformere 344
– Alkane 192–193
– n-Butan 193
konjugierte Basen 115
konjugierte Doppelbindungen 210
konjugierte Säure-Base-Paare 115–118
konjugierte Säuren 115
Konstitution
– organische Moleküle 344–345
– Pyranosen 385
Konstitutionsformel, Alkane 189–190
Konstitutionsisomere/-isomerie 279
– Alkane 190
– Alkene 204
– Aminosäuren 349
– Citronensäure 302
– Enolat 279
– Ether 246
– Octan 191
– Tripeptide 361
Konzentrationsänderungen, Gleichgewichtsreaktionen 95
Konzentrationsangaben, Stoffumwandlungen 80
Konzentrationsgradienten 71
– Membranen 71
Konzentrationskette, elektrochemische Zellen 155–156
Koordinationszahl, Metallkomplexe 167
koordinative Bindung
– elektrostatische/kovalente Anteile 166
– Metalle/Metallkomplexe 165–166
Korrosion, Metalle 420
kovalente Bindungen 37, 186
Kraft, elektromotorische (EMK) 150–151
Krebstherapie, Cisplatin 168
3K-Regel, organische Moleküle 345
Kristallgitter
– Feststoffe 51, 55
– Röntgenstrukturanalyse 55
kristallin 55
kristalline Feststoffe 55
Kristallisation 76–77
– Salze 35
Kronenether 173, 249–250
– Phasentransfer-Katalysatoren 249–250
Kropfbildung, Schilddrüse 359
Kryolith 110
K_s (Säurekonstante) 114
K-Schale 8
Kugelstab-Modelle, Alkane 191–192
Kunstluft 68
– Taucher 68
Kunststoffe 209, 322
Kupfer 21, 31, 165
– Cytochrom-Oxidase 27
Kupfer-bindende Chelatoren 177
Kupfer(I)-oxid 277
Kupfer(II)-sulfat-Lösung 148
Kupfer(II)-chlorid-Lösung, Elektrolyse 109
Kupfer(II)-Ion 35
Kupfer(II)-sulfat 36, 170
Kupferelektrode, elektrochemische Zelle 149–150
Kupfer-Halbzelle 149, 152
Kupfer-Nanoröhren 57
Kupfer-Silber-Zelle 151
– Energiegewinnung 154
– Leistung 153
Kupferspeicherkrankheiten, L-Penicillamin 360

L

labile Metallkomplexe 171
Lachgas (N_2O) 49, 69–70, 148, 247
Lackmus 125
β-Lactam-Antibiotika 319
β-Lactamase 319
Lactame 318
– β-Lactam 318
Lactamform, Harnsäure 304, 322
β-Lactamring 319
Lactase 394
Lactat 302

Lactatdehydrogenase (LDH) 337
– Stereoselektivität 336–337
Lactimform, Harnsäure 322
Lacton 296, 314
– δ-Lacton 314
– γ-Lacton 296, 395
Lactose 392–394
Lactoseintoleranz 394
Ladung
– Elementarteilchen 3
– Erhaltung 84
– Ionen 35
Ladungsbilanz 84
Ladungswolken (s. Orbitale) 11
Lävulose 381
Lage- und Gleichgewichtssinn 36
L-Alanin 339
Lambert-Beer-Gesetz, UV/VIS-Spektrometrie 428
Lanthan 17
Lanthanoide 17
Laserdrucker, Feinstaub 57
Laugen, Verätzungen 123
LDL (low density lipoprotein) 243
Lebensmittel
– pH-Wert 125
– Säure-Basen-Haushalt 124
Leber, Säure-Basen-Haushalt 138
Leberkoma, Hyperammonämie 323
Lebertransplantation, Wilson-Syndrom 177
Leberzirrhose, primär biliäre, Ursodeoxycholsäure 303
Le-Châtelier-Prinzip 95
Lecithin 258, 261, 324–325
Legierungen 63, 420
– intermetallische Phasen 30
– Metalle 30
Leistung, elektrochemische Zelle 153
Leitfähigkeit
– elektrische 31
– Salzlösungen 109
Leitungswasser 62
Leucin 351
Lewis-Base(n) 165–166
Lewis-Konzept 165–166
– Säure-Base-Definition 166
Lewis-Säure(n) 165–166
L-Glycerinaldehyd 339, 379
Licht
– Energie 89
– Welle/Teilchen-Dualismus 11
Liganden, Metallkomplexe 166–167
Liganden-Austauschreaktion, Metallkomplexe 170–171
Limonen 338
Lindan 69, 261–262
Linezolid 407
Linienspektrum, Spektrometer 11
Linolensäure 212, 312
– α-Linolensäure 312–313, 320
– α-9-Linolensäure 312
Linolsäure 312–313
Lipid-Doppelschicht, Membranen 75, 325
Lipide, funktionelle Gruppen 185
lipophil 68–69, 194
lipophile Alkanole 236
lipophile Kohlenwasserstoffe 194
lipophob 68, 194
Liposomen 325–326
Lipoxygenasen 313
Liquid Chromatography 77
Liquor(raum) 69
– Verteilungsprozesse 69
– Wassergehalt 66
Lithium 22, 186
– Elektronenkonfiguration 10
– Hydratationsenthalpie/Ionenradius 103
Lithiumaluminiumhydrid 285
Lithiumfluorid 35, 187
– Ionengitter 34
Lithiumdisilikat 422
Lithiumsalze 111
– manisch-depressive Erkrankungen 105
Lithospermum erythrorhizin 290
Lithiumdisilikat 422
L-Konfiguration, Aminosäuren 351
Lösen, Salze 101–105
Löslichkeit 52
– Alkanole 236
– Druck/Gasdruck 62
– Feststoffe 67
– Flüssigkeiten 67–68
– Gase 68
– Kohlenwasserstoffe 194
– Metallkomplexe 173
Löslichkeitsprodukt, Salze 106–107
Löslichkeitsunterschiede, Kristallisation 77
Lösungen 63
– Acidität 119
– basische 120
– Basizität 119
– echte 63
– gesättigte 67–68
– gewebsisotone 104
– homogene 86
– hypertonische 74, 104
– hypotonische 74
– isotonische 74
– kolloidale 63
– konzentrierte, Aktivitätskoeffizient 120
– Massenanteil/-konzentration 86–87
– mizellare 301
– Sättigungskonzentration 67
– saure 120
– Stoffmengenkonzentration 86
– übersättigte 77
– verdünnte, Aktivitätskoeffizient 120
– Volumenanteil 87
– wässrige 113
– – Brönsted-Definition 117
– – Sauerstoff-Halbzelle 157
Lösungsenthalpie (ΔH_L) 105
Lösungsmittel
– aprotische 267–268, 469–470
– hydrophile 69
– lipophile 69
– Viskosität 72
– zweiphasige 77
Lösungswärme 105
Logarithmen, Säure-Base-Reaktionen 119
Loschmidt-Zahl (Avogadro-Konstante) 7
– Magnesiumchlorid 36
L-Penicillamin 360
L-Schale 8
LSD (Lysergsäure-diethylamid) 410, 418
L-Thyroxin 359
Luftdruck 52
Luftsauerstoff, normaler 44
Lunge
– Gasaustausch 70
– Säure-Basen-Haushalt 138
Lungenbläschen, Sauerstoffaustausch 139
Lyophilisat 60
Lysergsäure 410
Lysergsäure-diethylamid (LSD) 410, 418
Lysin 350–351, 356

M

Magensaft
– pH-Wert 125
– Salzsäuregehalt 130
Magnesium 7, 20–21, 140, 154, 165
– Atommasse 7
– Elektronenkonfiguration 10
– Hydratationsenthalpie/Ionenradius 103
– Isotope 7
– Massenanteil im menschlichen Körper 21
– Ordnungszahl 7
– phosphoricum 34
– Reduktionsmittel 142
Magnesium(II)-Ion, Blutplasma/Interzellularraum 105
Magnesium(II)-oxid 140
Magnesium-Aluminium-Silikat-hydrat, Antazida 127
Magnesiumammoniumphosphatsteine 107
Magnesiumchlorid 20
– Gitterenergie (ΔH_{Gitter}) 102
Magnesiumhydroxid
– Antazida 127
– pH-Wert 125
Magnesium-Ion 31, 35
Magnesiumsulfat 36
Magnetquantenzahl 8
Magnetresonanz-Tomographie (MRT) 403–404, 435
– funktionelle (fMRT) 435
– Gadolinium 435
Makrokosmos, Größen und Abstände 4
Malaria, Artemisin 315
Malat 302
MALDI (matrix-assisted laser desorption ionisation) 365, 439
Maleinsäure 297
Maleinsäureanhydrid 308
Malonat 300
Malonsäure 296–297, 300
Maltose 392
Malzzucker s. Maltose
Mangan 21, 165
– Pyruvat-Carboxylase 27
manisch-depressive Erkrankungen, Lithiumsalze 105
Mannit(ol) 74, 382
Mannose, D-Mannose 359, 381, 400
Manometer, Gasdruck 52
Marcumar® 293
Marihuana 318
Markovnikov-Regel 207
Masse
– Elementarteilchen 3
– Erhaltung 84
– molare 38
– Umrechnung 87
Massenanteil, Lösungen 86
Massenberechnung, Knallgasreaktion 85
Massenbilanz 84
Massendefekt 6
Masseneinheit, atomare 3
Massenkonzentration 86–87
Massenspektrometer 78
Massenspektrometrie 365, 427, 438–439
– chemische Ionisation 439
– Elektronenstoß-Ionisation 438
– Elektrospray-Ionisation (ESI) 439
– FAB (fast atom bombardement) 439
– Fragmentierung 439
– hochauflösende 438
– MALDI (matrix-assisted laser desorption ionization) 439
– Messvorgang 438
– Molekül-Ion 438
Massenwirkungsgesetz (MWG) 94, 118, 353
Massenzahl 5
Materie 64
– Erscheinungsformen 51–66
– lebende/tote 64
matrix-assisted laser desorption ionisation s. MALDI
MEA (2-Mercaptoethylamin, Cysteamin) 255
medizinisch relevante Werkstoffe 419–425
Meerwasser 75
Mehrfachbindungen 42–45
mehrkernige Heterocyclen 409–411
mehrprotonige Säuren 116–117, 122, 130
Melanin-Insulin-Antagonismus 410
Melatonin 410
Membranen 71
– s. a. Zellmembran(en)
– biologische 75
– Fluidität (Beweglichkeit) 325
– Konzentrationsgradienten 71
– Lipid-Doppelschicht 325
– neuronale 69
– Porengröße 72
– semipermeable 71
Membranlipide 313
Membranpotenzial 75–76
Menthol 245
Mercaptane (s. Thiole) 251–255, 315
Mercaptoethanol 371
2-Mercaptoethylamin (MEA, Cysteamin) 255
Mercaptogruppe, Thiole 251
Merrifield-Festphasen-Peptidsynthese 364
Mescalin 259
Mesomerie 42
– Alkanole 237–238
– Benzol 213–214
– Carboxylat-Ion 298
– Carboxyl-Ion 282
– Ozon 44
– Peptide 366
– Phenolat-Ion 237–238
Mesomerieenergie, Benzol 214
meso-Weinsäure 343
Messing 31
metabolische Azidose, Diabetes mellitus 136
Metalle 18, 29–30, 165
– Akzeptor-/Donatorstärke 151
– Basenbildner 113
– Bindungen 29–31
– Biomaterialien 420–421
– als dentale Werkstoffe 31
– edle, Spannungsreihe 154
– Einordnung 154

– Härte 31
– halbedle, Spannungsreihe 154
– Ionisierungsenergie 31
– koordinative Bindung 165–166
– Korrosion 420
– Korrosionsbeständigkeit 31
– Legierungen 30
– Leitfähigkeit 31
– Oxidation 140
– Oxidations-/Reduktionskraft 151
– Passivierung 420
– Periodensystem 30
– unedle, Spannungsreihe 154
Metallhydride 285
metallische Bindung 29–31
Metallkomplexe 165–178
– Aquakomplex 170
– Aufbau 166–170
– Bildungskonstante K_f 171
– Chelat-Effekt 172
– Eigenschaften 172
– Farbe 172–173
– Gesamtladung 168
– Hydratisierung 170
– inerte 171
– Komplexstabilität 171–172
– Koordinationszahl 167
– koordinative Bindung 165–166
– Kronenether 173
– labile 171
– Liganden 166–167
– Liganden-Austauschreaktion 170–171
– Löslichkeit 173
– Nomenklatur 168
– Reaktionen 83, 170–172
– Redoxpotenzial 173
– Spurenelemente 21
– Stabilität 158, 171–172
– Zentral-Ion 159, 166
– Zerfallskonstante K_d 171
Metalloproteine 175
Metalloxid, Reduktion 140
Methämoglobin 175
Methan 20, 39–41, 57, 182, 187–188, 194, 199
– Bindungsenergie/-länge 39
– Bindungswinkel 41
– Formeln 192
– Kalotten-, Keilstrich- bzw. Kugelstab-Modell 192
– Molekülmasse 37
– Oxidationsstufe 146
– Siedepunkt 189
– sp^3-Orbitale 41
– Summenformel 37, 189
– Tetraeder 41
– Verbrennung 202
Methanal 275
Methanamin 256
Methanhydrat 194
Methanol 220, 234, 240–241
– Acidität 237
– Alkoholdehydrogenase (ADH), Affinität 241
– Lösungsmittel 240
– Molmasse/Siedepunkte 236
– Säure-Base-Reaktion 237
– S_N1-Reaktion 254
– Toxizität/Vergiftungen 241
Methansulfonsäure 255
Methanthiol 255
Methionin 254, 350–351, 405
Methionin-Synthase 405
Methoxybenzol 246
Methoxygruppe, Ether 246–247
Methoxymethan 246
2-Methoxy-2-methylpropan 246
Methyl 190
– aktives 253
Methylalkohol s. Methanol
Methylamin 256–257
Methylammoniumchlorid 257
N-Methylanilin 256
4-Methylbenzolsulfonsäure 216
2-Methyl-1,3-butadien 210
Methylchlorid 199
Methylcyclohexan, Konformere 197
1-Methyl-cyclohexan-1-ol 271
Methyl-α-D-glucopyranosid 388
Methyl-β-D-glucopyranosid 389
Methyl-D-glucopyranoside, Anomere 388
Methylenblau, UV/VIS-Spektrometrie 429
Methylenchlorid 199
Methylengruppe, Alkane 188
Methylformamid 317
Methylformiat 311
Methylglykoside 388, 391
Methylmethacrylat 424
N-Methylmethanamin 256
– Methylmethanoat s. Ameisensäuremethylester
Methylorange 126, 130
2-Methyl-2-pentenal 270
Methylphenidat (Ritalin®) 259
Methylphenylketon 276
2-Methyl-2-propanamin 256
2-Methyl-1-propanol 208
2-Methyl-2-propanol 234–235
2-Methylpropen 256
2-Methylpropylen 270
Methylrot 126
Methyl-*tert*-butylether 246
Methylthiomethan 251
Michaelis-Konstante K_M 229
Michaelis-Menten-Gleichung 217, 229
Michaelis-Menten-Modell 216, 228–229
Mikrokosmos, Größen und Abstände 4
Milchsäure 113, 279, 295, 299, 302, 320, 334, 336–337, 340, 424
– D/L-Nomenklatur 340
– Enantiomere 334, 340
– R/S-Nomenklatur 340
– Stereoselektivität 337
Milchsäurebakterien 336
Milchzucker s. Lactose
Mitochondrien 163
– Acetyl-Coenzym A (Acetyl-CoA) 162
– Knallgasreaktion, zelluläre 160
Mitoxantron 290
Mizellen 301, 325
MO s. Molekülorbitale
mobile Phase, Stofftrennung 77, 79
Modifikationen, Elemente 55–56
Mol 7
molare Formelmasse 35
molare Masse 38
Molarität 73
molecular modelling 346
Moleküle
– bifunktionelle 302
– Bildung 38
– gewinkelte 47
– Oxidationsstufen 145–146
– physikalische Eigenschaften 46–47
– Struktur-/Summenformel 38
Molekül-Ion, Massenspektrometrie 438
Molekülmasse 38
– definierte 38
– relative 38
Molekülorbitale 39–40
– antibindende 40
– bindende 40
– π-Molekülorbital 43
– σ-Bindung 39
– σ-Molekülorbital 39
– σ*-Molekülorbital 40
molekulardispers 63
Molekularität, Reaktionen 224
Molmasse 38
– scheinbare, Wasser 61
– Schwefelwasserstoff 61
– Wasser 61
Molvolumen 54
Molybdän 21, 31
– ^{99}Molybdän 24
– Xanthin-Oxidase 27
Monensin 250
Monoanion, Phosphorsäure 323
Monocarbonsäuren
– aliphatische 296–297
– langkettige 312
– pK_s-Wert 353
– Seifen 300
Monoester, Phosphorsäure 323
Monosaccharide 377–391
– α-/β-Form 383
– abgewandelte 387–388
– $^4C_1$-Konformation 364
– D-Konfiguration 360
– Eigenschaften 360, 382
– Epimere 381
– essenzielle 401–402
– Haworth-Formel 383
– Hydrolyse 392
– Klassifikation 379
– Reaktionen 382
– Strukturvarianz 388
Morbus Wilson 177
Morphin 259, 348, 389, 407
Morpholin 260, 407
mRNA (Messenger-Ribonucleinsäure) 364
M-Schale 8
Mucin 378, 396
Mutarotation, Halbacetale, cyclische 383–384
Mutterkorn-Alkaloide 410
Muttermilch, CKW-Konzentrationen 69
Mykotoxine 297, 314
myo-Inosit 240
Myokardinfarkt, Glutamat-Oxalacetat-Transaminase (GOT) 430
Myopathien, ATP-Mangel 162

N

N-Acetyl-*p*-aminophenol 320
N-Acetyl-D-muraminsäure 399
N-Acetyllysin 373
Nachtarbeit, Diabetes mellitus 410
N-Acyl-glycin 358–359
N-Acyl-glycinmethylester 359
N-Acylierung, Aminosäuren 358–359
NAD^+ 409
– UV-Spektren 430
NADH 150, 163, 285, 337, 409
– Atmungskette 160
– Hydridion, Abspaltung 285
– UV-Spektren 430
NADH-Komplex, Atmungskette 160
n-Alkane
– Siedepunkt 189
– Summenformel 189
Nanopartikel, Laserdrucker 57
Naphthalin 215, 235
α-Naphthalinsulfonsäure 215
Naphthochinon 290
– 1,4-Naphthochinon-Gerüst 290
Naphthol 235
– α-/β-Naphthol 235
2-Naphthylrest 216
Narben, Säure-/Laugenverätzungen 123
Narkosemittel 81
– Verteilungskoeffizient 69
Nase, chirale Erkennung 338
Natrium 7, 21, 165
– chloratum 34
– Elektronenkonfiguration 10, 34
– Hydratationsenthalpie/Ionenradius 103
– Ionenbildung 34
– Isotope 7
– Kernladungszahl 34
– Massenanteil im menschlichen Körper 21
– Reduktionsmittel 142
Natriumacetat 36, 128
– pH-Reaktion 127
Natriumalkoxid 248
Natriumborhydrid 285
Natriumbromid, pH-Reaktion 127
Natriumcarbonat 36
– pH-Reaktion 127
Natriumchlorid 20, 34, 36, 108, 111
– chemische Reaktionen 139
– Fällungsreaktion 108
– Gitterenergie (ΔH_{Gitter}) 102
– pH-Reaktion 127
– pH-Wert 127
Natriumdihydrogenphosphat 34, 36, 134–135
Natriumdodecylsulfat (SDS) 369
Natriumhydrogencarbonat 36, 135
– Antazida 127
– pH-Reaktion 127
Natriumhydroxid (NaOH) 86, 110
– Dissoziation 113
– pH-Wert 125
Natriumhypochlorit-Lösung, Wurzelkanalbehandlung 110
Natriumiodid 248
Natrium-Ion 31, 35
– Blutplasma/Interzellularraum 105
Natrium-Ionen-Kanäle 103
Natriumkanäle 75
Natriummethanolat 237
Natriummethoxid 237
Natriummethylat 278
Natriumnitrat 108
Natriumnitrit 36
Natriumphenolat 237
Natriumphosphat, primäres/sekundäres 135
Natriumphosphat-Puffer 134
Natriumpropanthiolat 251
Natriumsalze 353
– Fettsäuren 312
Natriumstearat 300–301
Natriumsulfat 108
– pH-Reaktion 127
Natriumsulfid 251
Natronlauge 128
– pH-Wert 123
– Verdünnung 123
n-Butan 183, 189
– Siedepunkt 278

n-Buten
– C-C-Doppelbindung 205
– Z/E-Isomerie 205
n-Decan 193
Nebengruppenelemente 16, 18–19
– biochemisch wichtige 21
– Enzyme 21
– Periodensystem 16, 18–19
– Stoffwechselfunktion 22
Nebenquantenzahlen 8
Nekrosen, Säure-/Laugenverätzungen 123
Neon, Elektronenkonfiguration 10
Nephrolithiasis 107
Nernst-Gleichung 154–156
– Chinone 291
Nernst-Verteilungsgesetz 69–70
Nervenreizleitung 75, 81, 111
Neurophil(e) 186
Neurotransmitter 105, 403
– Acetylcholin 316
– Catecholamine 244, 258
– Nervenerregung 75
Neusilber 31
neutrale Aminosäuren 356
Neutralfette, Glycerin 239
Neutralisation 126–127
– Hydronium-Ion 126
– Hydroxid-Ionen 126
– Phenol(e) 237
– Säuren 126–127
Neutralisationsenthalpie 127
Neutralisationswärme 127
Neutralpunkt
– pH-Wert 128
– Titration 128
– Titrationskurve, Essigsäure 133
Neutronen 3, 24
– Atomkern 5
– Ladung und Masse 3
Newman-Projektion, Alkane 192–193
N-Glykosid 389–390
N-H-Bindung 46
n-Heptan 189
– Oktanzahl 202
n-Hexan 189
– Verbrennung 202
Nichtmetalle 30, 165
– Bindungen 30
– Oxidationsstufen 146
– Periodensystem 30
– Säurebildner 113
Nickel 22, 31, 198, 209
Nicotin 256–257, 261, 403, 407–408
– Kanzerogenität 408
Nicotinamid 409
Nicotinamid-adenin-dinucleotid s. NAD
– reduziertes s. NADH
Nicotinrezeptoren 408
Niederschlag, Fällungsreaktion 107
Nieren
– Säure-Basen-Haushalt 138
– Salzkonzentration 74
Nierensteine 81, 107, 111, 323
Nierenversagen
– Dopamin 258
– Osmodiuretika 74
Ninhydrin 355, 365
Nitinol (Titanlegierung) 421
Nitrat 35, 116, 145, 328
– pK_s-Wert 121
– Umwandlung in Ammoniak 146
Nitrierung, Benzol 215
Nitrile, funktionelle Gruppen 184
Nitrobenzol 215
Nitrofen 263
Nitroglycerin 328–329
– Angina pectoris 148
Nitrosamine 408
N-Lost 260
N-Methylamphetamin (Crystal Meth) 259
N-Methylanilin 256
N-Methylmethanamin 256
NMR-Spektren, Auswertung 432
NMR-Spektroskopie 433–436
– chemische Verschiebung 433–434
– ^{13}C-NMR-Spektrum 434
– ^{1}H-NMR-Spektrum 434
– Kernresonanz 433
– Kernspin 433
– Protonenkopplung 434
NO-bildende Medikamente 148
Nocardien 328
n-Octan 189
Nonactin 250
Noradrenalin 259
Norfloxacin 391, 415
Normaldruck 52
– Gase 52–53
Normallösungen 130
Normalnull 52
Normalpotenzial E^0 153
– Chinone 291
– Halbzelle 152
– Redoxpaare 146
– Wasserstoffelektrode 157
Normalwasserstoffelektrode 152
– pH-Abhängigkeit 157
NO-Synthase (NOS) 148
n-Pentan 189
n-Propanol 234
– Siedepunkt 278
n-Propyl 190
N-Schale 8
Nucleinbasen 411, 413
Nucleinsäuren 389–392, 403, 411–415
– Angriffsorte für Arzneimittel 414–415
Nucleonen 4
Nucleonenzahl (s. Massenzahl) 5
Nucleophil(e) 185–186, 248, 264, 274, 306
– ungeladenes, nucleophile Substitution 264
nucleophile Acylsubstitution
– Carbonsäurederivate 306
– Esterbildung 311
nucleophile Substitution 185–186, 263–265
– Abgangsgruppe 264, 266
– Anion-Nucleophile 264
– Basizität 251, 265
– bimolekulare 266–267
– Nucleophil, ungeladenes 264
– S_N1-Reaktion 266–267
– unimolekulare 267
nucleophiles Zentrum 274
– Carbonylgruppe 274
Nucleophilie 265
– kinetische Größe 265
Nucleoside 390
Nucleosidtriphosphate 21
Nucleotide 182, 411
Nukleinsäuren, Gelelektrophorese 80
Nullpunkt, absoluter 53

O

Oberflächenspannung, Flüssigkeiten 54–55
Ölsäure 312–313, 320, 475
Östradiol (Estradiol) 242–243, 245
Östrogene 217, 219, 277
Östrogenüberschuss 277
offenes System 88, 99
offenes Puffersystem 136
off-target-Effekte 415
O-Glykosid 390
OH-Gruppen, Vitamine 243–244
Ohr, Salzkristalle 36
Oktanzahl 202
Oktett 16, 18
Oktettregel 29, 37, 148, 186
– Valenzelektronen 18
Olefine 199–200, 204–212
– s. a. Alkene
– E/Z-Nomenklatur 340
olefinische Doppelbindungen 184, 212
Oligopeptide 361, 364
– Biosynthese 364
Oligosaccharide 377, 401
Omega-3-Fettsäuren 296, 313
Opsin 284
optische Aktivität
– Drehung, spezifische 336
– Enantiomere 335–336
Orbitale 11
– d-Orbitale 12
– f-Orbitale 12
– p-Orbitale 12, 42
– Schalenbesetzung 17
– s-Orbitale 11–12
– sp^2-Hybridorbitale 42
– sp^3-Orbitale 41
Ordnungszahl (OZ) 4–5, 15
organische Moleküle 344–346
– Isomerie 344
– Konstitution, Konfiguration und Konformation 344–345
Ornithin 322, 350–351
Osmodiuretika 74, 81
Osmolarität 73
Osmose 62, 72–75
osmotischer Druck 73–74, 105
– Dissoziation 101
osmotischer Schock 74, 81
Osteointegration
– Keramik-Werkstoffe 422
– Metalle 420
– Titan 421
Otokonien (Statolithen) 36
Ottomotor 202
Oxacyclohexan 246
Oxacyclopentan 246
Oxacyclopropan 246, 248
Oxalacetat 303–304
Oxalessigsäure 303
Oxalsäure 116, 296–297, 299–300
Oxalylchlorid 307
Oxazol 404
Oxazolidin 407
Oxidation 139–163
– Alkane 202–204
– Alkanole 238–239
– anodische 109
– Definition 140–142
– Elektronenabgabe 141
– Kohlenhydrate 378
– Metalle 140
– Teilreaktionen 140–141
– Thioether 252–253
– Thiole 252–254
– Verbrennungen 134
Oxidationskraft 138
– Halbzelle 150
– Metalle 151
– Sauerstoff 158
Oxidationsmittel 142
– Elektronenakzeptor 141
– Sauerstoff 142
Oxidationsstufen 145–146
– Elemente 146
– Metalle 145
– Ionen 35
– Redoxgleichungen 145–147
– Redoxreaktionen 146
Oxidationszahl 145
oxidative Decarboxylierung 408
oxidativer Stress 193, 203
oxidierte Redoxpaare 143–144
Oxid-Ion 44
Oxim 282
Oxiran 246, 248
Oxyreduktasen 409
Ozon 44–45, 163, 262
– Desinfektion 142
– Mesomerie 44
– Oxidationskraft/-mittel 142
Ozonloch 45
Ozon-Sauerstoff-Gleichgewicht 45

P

PAB (p-Aminobenzoesäure) 416
p-Acetaminophenol 320
PAGE (Polyacrylamid-Gelelektrophorese) 370
Palladium 31, 198, 209
– Edelmetallkatalysator 227
Palmitat 300
Palmitinsäure 296, 300, 312
p-Aminobenzoesäure (PAB) 328, 416
p-Aminobenzolsulfon(säure)amid 182, 328
Pankreassaft
– pH-Wert 125
– Wassergehalt 66
Papierelektrophorese 355
PAPS (3'-Phospho-adenosin-5'-phosphosulfat) 327
Paracetamol 320
Paraffine 194
Paraffingranulome 194
Paraffinöl 194
Parkinson-Syndrom 162
– Tauroursodeoxycholsäure (TUDCA) 303
Partialhydrolyse, Peptide 364–365
Partialladungen 46
parts per billion (ppb) 87
parts per million (ppm) 87
Pascal 52
PAS-Reaktion 278
Passivierung, Metalle 420
Patulin 297
Pauli-Prinzip 9
PCB (polychlorierte Biphenyle) 263
PEEK (Polyetheretherketone) 424
p-Elektronen 8
Penicillamin 177, 360
– L-Penicillamin 360
Penicillin 319–320, 408
Penicillin G 319
Penicillin-Allergie 319
Penicillium 297, 314
1,4-Pentadien 210
n-Pentan 42, 247
Pentan-2,4-dion 280
Pentandisäure 297
Penten, Konfigurationsisomerie 194
1-Penten/2-Penten 204
Pentosen 380, 411
– Chiralitätszentrum 380

PEP (Phosphoenolpyruvat) 280, 303, 324, 329–330
Peptidasen 174, 364
Peptide 182, 360–376
– Abbau 364–365
– Aminoende (N-Terminus) 361
– biologische Synthese 363–364
– C-/N-Terminus 361
– Carboxylende (C-Terminus) 361
– *cis-/trans*-Konfiguration 366
– Disulfidbrücken 371
– Edman-Abbau 365
– β-Faltblattstruktur 366–367
– funktionelle Gruppen 185
– α-Helix 367
– Hydratisierung 369
– Ionenaustauschchromatographie 365
– Kondensationsmittel 364
– Merrifield-Festphasen-Peptidsynthese 364
– Mesomerie 366
– Partialhydrolyse 365
– Primärstruktur 365
– Quartärstruktur 368
– Raumstruktur 368–371
– Röntgenstrukturanalyse 365
– Säure-Base-Eigenschaften 361
– Schutzgruppen 363–364
– Sekundärstruktur 365–368
– Sequenzanalyse 365
– Synthese 363
– Tertiärstruktur 368
– Totalhydrolyse 365
– Wasserstoffbrücken 367
– Wasserstoffbrückenbindungen 365
– Wechselwirkung, hydrophobe 370
Peptidgruppe, räumliche Anordnung 365
Peptidketten
– Abbau 364–365
– Aufbau 363–364
Perioden 17
Periodensystem
– Elemente 15–27
– Hauptgruppen 16–19
– Isotope 16
– des menschlichen Körpers 20
– Metalle 30
– Nebengruppen 16, 18–19
– Nichtmetalle 30
– quantenmechanischer Wegweiser 17
– Richtungsanordnung 19
– Zahlenordnung 19
Periodic-Acid-Schiff-Reaktion (PAS) 278
Periodsäure 278
Permafrostregionen, Methanhydrat 194
Peroxidbildung 244
Peroxide 248
– Oxidationsstufen 146
Peroxid-Ion 44
Pestizide 216, 262
PET (Positronen-Emissions-Tomographie) 4, 25
Pflanzenfarbstoffe als Indikatoren 126
Pflanzenhormon, Ethen 205
PGL (Poly-glycolid-co-lactid) 424
pH-Abhängigkeit
– (Normal-) Wasserstoffelektrode 157
– Redoxpotenzial 157–159
– Wasserstoffelektrode 157
Phasendiagramm
– Kohlendioxid (CO_2) 59–60
– Tripelpunkt 59
– Wasser 59–60
Phasentransfer-Katalysatoren, Kronenether 249–250
Phasenumwandlungen 57–60
– Aggregatzustände 51–52
– Flüssigkeiten 54
PHEMA (Polyhydroxyethylmethacrylate) 424
Phenolat-Ion 237
– Grenzformeln 224, 237
– Mesomerie 237–238
Phenol(e) 233–245
– elektrophile Substitution 238
– Hydroxygruppe 233
– Klassifizierung/Nomenklatur 233–235
– mehrwertige 239–240
– mesomerer Effekt 224, 238
– Molmasse/Siedepunkte 236
– Neutralisation 237
– *ortho-/para*-Stellung 238
– pK_S-Wert 237
– Säuren 237
Phenolphthalein 126, 130, 357
Phenylalanin 217, 219, 350–351, 356, 361–363
Phenylbrenztraubensäure 363
Phenylketonurie (PKU) 362
Phenylrest, Benzol 216
pH-Messung 158–159
– Chinhydron-Elektrode 158
– Einstabmessketten 159
– Elektroden 159
– Glaselektrode 158
pH-Meter 125
pH-Optimum
– Aminosäuren, Titrationskurve 354
– Pufferlösung 133–134
Phosgen 321
Phosphat 35, 116, 134, 323
– Zuckerstoffwechsel 330
Phosphatasen 324
Phosphate 323
Phosphatgruppen-Übertragungspotenzial 330
Phosphatidsäure 325
Phosphatidylinositol-4,5-biphosphat (PIP_2) 325
Phosphat-Puffer 134–135
– Blut 136
– Pufferbereich 134
Phosphatverbindungen, energiereiche 329
3'-Phospho-adenosin-5'-phosphosulfat (PAPS) 327
Phosphodiesterasen 324
Phosphoenolpyruvat (PEP) 280, 303, 324, 329
3-Phospho-glycerinsäure 380
Phospholipase C 325
Phospholipid-Doppelschicht, Zellmembran 62
Phospholipide 21, 296, 313, 321, 325–326
Phospholipidmembranen 62, 330
Phosphor 7, 21, 55, 330
– Atommasse 7
– Heteroatome 183
– Isotope 7
– Massenanteil im menschlichen Körper 21
– Modifikationen 55–56
– Ordnungszahl 7
– roter 56
– schwarzer 56
– weißer 55
Phosphor-32 35
Phosphorsäure 116, 118, 122, 321, 323–327, 411
– Dissoziationsstufen 134
– pK_S-Wert 121
– Titrationskurve 134
– Veresterung 323–324
Phosphorsäureanhydride 326
Phosphorsäurediester 324
– cyclische 324–325
– DNA (Desoxyribonucleinsäure) 412–413
Phosphorsäureester 323–324
Phosphorsäuremonoester 324
Photometrie 429–430
photometrische Blutuntersuchungen 430
Photonen 11
Photorezeptoren 89
Photosynthese 89, 377–378, 406
– CO_2-Fixierung 380
pH-Papier 126
Phthalsäure 297
Phthalsäureanhydrid 308
pH-Wert 118–120
– Aminosäuren 352–353
– Basen
– – schwache 124
– – starke 123
– Berechnung 123–124
– – Säuren/Basen, starke 123
– Indikatoren 126
– Körperflüssigkeiten 125
– Lebensmittel 125
– Messung 125–126, 158
– – Elektroden 158
– – Indikatoren 125
– Neutralpunkt 128
– Pufferlösungen 130–132
– Säuren
– – schwache 124
– – starke 123
– Salzlösungen 127–128
– Umschlagsbereich 130
Phyllochinon (Vitamin K_1) 293
Phytol 384, 406–407
Piperidin 256–257
pK_b-Wert 121
– Amine 257
– Basen 121
pK_{Ind} 125
pK_s-Wert 121
– Aminosäuren 353
– Carbonsäuren 299
– Glycin 355
– Kohlensäure-Puffer 135
– Säure-Base-Paare 121
– Säuren 121
Plasmodium falciparum 315
Planck-Konstante 11
Plasmamembran 62
Platin 31, 198, 209
– *cis-/trans*-Isomere 168
– Edelmetallkatalysator 227
– Krebstherapie 168
Platinelektrode 158
Plexiglas 424
PMMA (Polymethylmethacrylat) 424
Pneumokokken 328
pOH-Wert/-Skalen 119–120
Polarimeter 335–336
polarisierte Atombindung 45–46, 68, 183
Polarität, Stoffe, Löslichkeit 68
Polyacrylamid 369
Polyacrylamid-Gelelektrophorese (PAGE) 369
Polyaddition 423
Polyamide (PA) 424
polychlorierte Biphenyle (PCB) 248
Polydimethylsiloxan 425
Polydioxanon (PDO) 424
Polyene 210–211
Polyester 423
Polyether-Antibiotika 250
Polyetheretherketone (PEEK) 424
Polyethylen (PE) 209, 424
Polyethylenglycol (PEG) 424
Polyethylenterephthalat (PET) 424
Polyglycolid (PGA) 424
Poly-glycolid-co-lactid (PGL) 424
Polyhydroxymethylmethacrylat (PHEMA) 424
Polyisopren 210
Polykondensation 423
Polylactid (PLA) 424
Polymere 423–424
– synthetische 209
Polymerisation 209, 423
– 1,4-Addition 200
– Alkene 210
Polymethylmethacrylat (PMMA) 424
Polynucleotid-Bausteine 411
Polynucleotide 412
Polypeptide 361, 364
– Biosynthese 364
– elektrostatische Anziehung 370
– Hydrolyse 364
– Primärstruktur 361
– SDS-Gele 369–370
Polypropylen (PP) 424
Polysaccharide 377, 396–401
Polysiloxane 424
Polytetrafluorethylen (PTEE) 424
Polyurethan (PU) 424
Polyvinylchlorid (PVC) 209, 424
p-Orbitale 12
Poren, Zellmembranen 76
Porengröße, Membranen 72
Porphyrin, Hämoglobin 175
Porzellan in der Zahnmedizin 31
Positronen-Emissions-Tomographie (PET) 4, 25
Potenzial, negatives/positives, Halbzelle 152
Potenzialdifferenz
– Daniell-Element 154
– elektrochemische Zelle 150–151
– elektromotorische Kraft (EMK) 150
Potenzialmessung, pH-Bestimmung 158–159
Pottasche 115
Primärstruktur, Aminosäuren 360–363
Prinzip
– des kleinsten Zwanges 94–95
– von Le Châtelier 95
prochiral 335
Prochiralität 334–335
Prochiralitätszentrum 335
Produkte 118
– Reaktionsgleichung 84
– Redoxgleichungen 147
Progesteron 276–277, 288
– im weiblichen Zyklus 277
Prolin 407
– Gluten 366
Promille 86–87
Propan 188, 201
– Molmasse 236

– Siedepunkt 189, 236, 278
– Summenformel 189, 204
Propanal 275, 278, 288
– Siedepunkt 278
Propandisäure 297
2-Propanol 234
Propanol
– 2-Propanol 239
– – Siedepunkt 278
– n-Propanol 234
Propanon 275–276, 278
– 2-Propanon, Siedepunkt 278
Propanthiol 251
1,2,3-Propantriol 239
Propen 204, 239
2-Propen-sulfensäure 253
Propin 212
Propionaldehyd 275
– Siedepunkt 278
Propionat 300
Propionsäure 296, 299–300, 334–335
– α-/β-Cholpropionsäure 299
– pK_s-Wert 299
– Prochiralitätszentrum 335
n-Propyl 190
Propylamin 260
Propylen 204
Prostaglandin E_2 (PGE_2) 304
Prostaglandine 212, 293, 309, 313, 320
– Gewebshormone 304
Proteasen 364
Proteinat 136
Proteine 55, 361
– Aussalzen 104
– Chelatkomplexe 372
– Denaturierung 369
– – Schwefel 254
– Disulfidbrücken 370–371
– elektrostatische Anziehung 370
– Gelelektrophorese 80
– Hydratisierung 369
– körpereigene 351
– Lipiddoppelschichten 75
– Raumstruktur 368–372
– – Stabilisierung 369
– Stoffwechsel, Zink 21
Proteinkinasen 373
proteinogene Aminosäuren 349–351, 376, 418
– L-Konfiguration 360
Proteinphosphatasen 373
Proteinpuffer 136
– Blut 136
Proteintoxine, bakterielle 376
Protolyse 108
Protonen 3, 35
– Ladung und Masse 3
– Redoxreaktionen 156
– Säuren 114
Protonenakzeptor, Basen 114–115
Protonendonator, Säuren 12, 114–115
Protonendonator-Stärke 117
– Säuren 120, 122
Protonengradienten 160
Protonenkopplung, NMR-Spektroskopie 402, 434
Protonenübertragungs-Reaktionen 114–115
– Salzlösungen 128
Protonigkeit, Säuren 116
Provitamin A 212
Psychostimulanzien (Amphetamine) 259
Pteridin 416
PTFE (Polytetrafluorethylen) 424
PU (Polyurethan) 424
Pufferbereich 127
– Phosphat-Puffer 134
Puffereigenschaften, Aminosäuren 334, 355
Puffergleichung 131–132
Pufferkapazität 132–133
– Blut 136
Pufferlösungen/-substanzen 130–136
– Einsatzbereich 133
– pH-Optimum 133–134
– pH-Wert 130–132
– Wirkungen 131
Puffersystem, offenes, Kohlensäure-Puffer 136
Purin 411, 418
– Derivate 411
Purin-Typ, Nucleinbasen 411
PVC (Polyvinylchlorid) 209, 424
Pyranosen 383, 385, 388
– Konformation/Konstitution 385
– Sesselform-Schreibweise 385–386
Pyridin 216, 241, 407, 409, 418
Pyridinium-Ion 285
Pyridoxalphosphat 283, 288
Pyridoxaminphosphat 283
Pyrimethamin 328
Pyrimidin 409, 418
Pyrimidinderivate 409
Pyrimidin-Typ, Nucleinbasen 411
Pyrophosphat 326, 329
Pyrrol 403
Pyrrolderivate 403–404
Pyrrol-Doppelbindungen 404
Pyrrolidin 407, 418
Pyrrolringe, Hämoglobin 175
Pyrrolysin 360
Pyruvat 280, 284, 300, 303–304, 337
Pyruvat-Carbocylase 21
– Mangan 27
Pyruvat-Dehydrogenase 408

Q

Quant 11
Quantenphysik 11
Quantenstrahlung, Energie 11
Quantentheorie 11
Quantenzahlen 8–9
quartäres Ammoniumsalz 263
Quartärstruktur, Peptide/Proteine 368
Quarz 187
Quecksilber 20, 53, 55
– Thermometer 54
Quecksilberkomplex 251
Quecksilber-Manometer 52–53
Quellwasser 62

R

Racemat 336, 342–343
Racematspaltung 342–343, 346
Racemisierung, S_N2-Reaktion 267
Radikale 184, 186, 199, 292
– Chloratom 199
– freie 162
– reaktive 184
– Rekombination 200
– Sauerstoff 44
– Wasserstoffatom 199
Radikalfänger
– s. a. Antioxidanzien
– Iod 201–202
– Thiole 252
– Ubichinon 292
radikalische Bromierung, Alkane 201
radikalische Chlorierung, Alkane 200–201
radikalische Halogenierung, Alkane 200
radikalische Polymerisation 423
radikalische Substitution 186
– Alkane 192, 199–200
Radikalketten-Reaktion 200
radioaktive Isotope s. Radioisotope
Radioaktivität 23
– Elemente 23
Radiocarbon-Methode 24
Radioisotope (= Radionuclide) 6, 22–26
– in der Diagnostik 24
– Halbwertszeit 23
– Kernfusion 24
– Kernspaltung 23–24
– Radioaktivität 23
– Strahlenarten 23
– α-Strahlung 23
– Tracer-Methoden 24–25
Radiopharmakon 24–25
Radium, Halbwertszeit 23
Radium-223 25
Radon, Halbwertszeit 23
Radon-22 25
Raumstruktur, Peptide/Proteine 368–372
Reaktion(en)
– Aktivierungsenergie 224–225
– Arrhenius-Gleichung 225
– chemische s. chemische Reaktionen
– endergone 92
– endotherme 89
– Energiediagramm 225
– Energiegrößen 94
– erster Ordnung 223–224
– exotherme 89
– gekoppelte 97–98
– geschwindigkeitsbestimmender Schritt 224
– Halbwertszeit $t_{1/2}$ 223
– kinetische Kontrolle 94, 226
– Metallkomplexe 170–172
– Molekularität 224
– nullter Ordnung 223
– pseudonullter Ordnung 223, 229
– reversible 93–94
– Temperaturabhängigkeit 224–226
– thermodynamische Kontrolle 94
– thermonukleare 24
– Übergangszustand 225–226
– zweiter Ordnung 224
Reaktionsenergie 88–89
Reaktionsenthalpie (ΔH^0) 88–92, 172, 198
– Alkane 202
– freie 92
– Verdampfungswärme 90
Reaktionsentropie 91
Reaktionsgeschwindigkeit 222–226
– chemische Reaktionen 222–226
Reaktionsgleichung 83–84
– Edukte/Produkte 84
– Knallgasreaktion 85
– Säure-Base-Reaktion 85
Reaktionsmechanismus, chemische Reaktionen 221
Reaktionsordnung 223
Reaktionswärme 84, 88–91
reaktive Sauerstoffspezies (ROS) 203, 313, 387
Redoxgleichungen 145–148
– Aufstellen 145–148
– Beispiele 146–147
– Edukte/Produkte 147
– Oxidationsstufen 145–147
Redox-Indikator, UV/VIS-Spektrometrie 429
Redoxpaare 141, 143
– elektrochemische Spannungsreihe 143–144
– Elektronenfluss 143–144
– korrespondierende 144
– Normalpotenziale ΔE^0 146
– oxidierte/reduzierte Form 143–144
Redoxpotenzial
– Chinone 291
– Metallkomplexe 173
– pH-Abhängigkeit 157–159
– Zentral-Ion 173
Redoxreaktionen 83, 109, 141, 156
– Bergab-Regel 144, 154
– elektrochemische Spannungsreihe 144
– Elektrolyse 109
– Elektronen 156
– Elektronentransfer-Reaktionen 141
– Gibbs-Energie (ΔG) 151
– Ladungs-/Massenbilanz 84
– Protonen 156
– Spannungsreihe 143–144
Redox-Teilreaktionen, umkehrbare 142–143
Reduktion 139–163
– Carbonylgruppe 268, 285
– Elektronenaufnahme 141
– kathodische 109
– Metalloxid 140
– Teilreaktionen 140–141
Reduktionskraft 145
– Halbzelle 150
– Metalle 151
– – unedle 154
Reduktionsmittel 142
Reduktionspotenzial 153–154
reduzierte Redoxpaare 143–144
Referenz-Halbzelle 152
– Bezugselektrode 152
Regel nach *Saytzev* 269
Regenwasser 75
Regioselektivität
– Alkene, Addition 207
– E2-Reaktionen 269
Reinelement, Isotope 6
Reinheitskriterien, Schmelz-/Siedepunkt 58
Reinstoffe 62–65
Rekombination
– Alkane 200
– Radikale 200
relative Atommasse 5–6
Replikation, DNA 414
Reservekohlenhydrate 397–398
Resonanz, Benzol 214
Resonanzenergie, Benzol 214
Resorcin 240
respiratorische Alkalose 136
Retentionszeit, Chromatographie 78
Retinal 284, 288, 297
Retinol (Vitamin A) 284, 288, 297
Retinsäure für das Gehirn 297
reversible Reaktionen 93–94
reversibler Stofftransport 69
R_f-Wert, Chromatographie 74, 78

Rhodopsin 212, 284
– *E*/*Z*-Isomerisierung 284
Riboflavin (Vitamin B_2) 416, 418
Ribofuranose
– α-D-Ribofuranose 384
– β-D-Ribofuranose 384
Ribonuclease 364
Ribonucleinsäure s. RNA
Ribopyranose
– α-D-Ribopyranose 384
– β-D-Ribopyranose 384
Ribose 327
– D-Ribose 380, 390, 412
Ribosomen 364
Ribulose-1,5-bisphosphat 380
Ribulose-1,5-bisphosphat-carboxylase (Rubisco) 380
Richtungsanordnung, Periodensystem 19
Ritalin® (Methylphenidat) 259
RNA (Ribonucleinsäure) 411–413
– Phosphatreste 330
Röntgendiagnostik 437–438
Röntgenkontrastmittel, Bariumsulfat 106
Röntgenstrukturanalyse 55, 436–438
– Elementarzelle 436
– Kristallgitter 55
– Peptide 365
Rohrzucker 362, 393
Rohstoffe, nachwachsende, Kohlenhydrate 378
ROS (reactive oxygen species) 162, 203, 292, 313, 315, 362, 387
Rost, Eisen(III)-oxid 139–140, 142
R/S-Nomenklatur 340
– Threonin 341
Rubidium 22
Rubidium-82 25
Rubisco (Ribulose-1,5-bisphosphat-carboxylase) 380
Rübenzucker 393
Rückreaktion 93, 95, 185
Rückresorption, Membranen, semipermeable 72
Ruhepotenzial, Nervenzelle 75

S

ΔS 91–92
ΔS^0 172
S-Acetyl-cysteamin 320
Saccharose 362, 392–393, 402
– Karies 394
S-Acetyl-cysteamin 301
S-Adenosylhomocystein 254
S-Adenosylmethionin (SAM) 254
Sägebock-Schreibweise, Alkane 192
Sättigungsdampfdruck 59
Sättigungskonzentration 67
Säulenchromatographie 78–79
Säureäquivalente, Blutpuffer 136
Säureamid 360
Säureamidbindung 305
Säure-Base-Definitionen 113–115
– Brønsted-Konzept 166
– Lewis-Konzept 166
Säure-Base-Haushalt, Lebensmittel 124
Säure-Base-Paare
– konjugierte 115–118
– pK_s-Wert 121
Säure-Base-Reaktionen 83, 156
– Brønsted-Definition 117
– Logarithmen 119
– Methanol 237
– Oxidations-/Reduktionsmittel 156
– Reaktionsgleichung 85
– stöchiometrische Berechnung 85–86
Säure-Base-Titration 128–130
Säure-Base-Verhalten, Ether 247–248
Säurebildner, Nichtmetalle 113
Säurechloride 308, 315
Säurekatalyse, Carbonsäurederivate 306
Säurekonstante K_s 120–121
Säuren 113–130
– Alkanole 236–237
– Anionen 116
– anorganische, Derivate 321–331
– Bedeutung für den Menschen 138
– Brønsted-Definition 114
– Dissoziation 117
– dreiprotonige 116
– Kombination mit Fremdsalzen 122
– konjugierte 115
– Lösungen, wässrige 113
– mehrprotonige 116–117, 122, 130
– Neutralisation 126–127
– Phenol(e) 237
– pK_s-Wert 121
– Protonen 114
– Protonendonator 114–115, 121
– Protonendonator-Stärke 120, 122
– Protonigkeit 116
– Qualitäten 114
– schwache 121, 123–124, 131
– – Titration 128–129
– Stärke 120–123
– starke 121, 123–124
– – Neutralisation 127
– – Titration 128
– Strukturformel 116
– Titrationsmittel 130
– Verätzungen 123
– zweiprotonige 116, 354
Salicin 309
Salicylaldehyd 275
Salicylsäure 293, 296, 309, 313
Salpetersäure 116
– pK_s-Wert 121
Salpetersäureester 328–329
Salutogenese 36
Salzbedürfnis 105
Salzbildung
– Amine 257–258
– Aminosäuren 353
– Carbonsäuren 300–302
Salzbrücke, elektrochemische Zelle 149
Salze 34–35, 101–111
– Abführmittel 104
– Dissoziation 101–102
– Elektrolyse 109–110
– Elektrolyte, starke 101
– Elektrolythaushalt 36
– Elektronegativität 33
– Fällungs-Reaktion 107–108
– Formeln 35–36
– für die Gesundheit 36
– Gitterenergie (ΔH_U) 35
– Hydratation 102–104
– Ion-Dipol-Wechselwirkungen 102
– Ionenbindung 34–35
– Ionengitter 34
– Ionenradius 103
– Kristallisation 35
– Lösen 101–105
– Löslichkeitsprodukt 106–107
– Lösungsenthalpie 105
– Monocarbonsäuren, langkettige 300
– Namen 36
– Schmelzpunkte 35
– Solvatation 102
– Stoffmenge 35
– Weinsäure 343
Salzformeln 35
Salzkristalle im Ohr 36
Salzlösungen 101–111
– gesättigte 106
– heterogenes Gleichgewicht 106
– hypertone 104
– pH-Wert 127–128
– Protonenübertragung 128
Salzsäure 116, 122
– Magensaft, Gehaltsbestimmung 130
– pH-Wert 123, 125, 127
– pK_s-Wert 121
– Titrationskurve 129
– Verdünnung 123
Salzschmelzen 109
Salzvergiftungen 95, 101
SAM (S-Adenosylmethionin) 254
Satz von Heß 90
Sauerstoff 7, 21, 30, 181
– Atommasse 7
– Bindigkeit 37
– Bindungen 44
– Diradikal 44
– Elektronenkonfiguration 10
– Heteroatome 183
– Heterocyclen 403
– Isotope 7
– Knallgasreaktion 84, 143, 160
– Massenanteil im menschlichen Körper 21
– Ordnungszahl 7
– Oxidationskraft 158
– Oxidationsmittel 142
Sauerstoffbindung, Hämoglobin 175
Sauerstoff-Halbzelle 157–158
– Knallgasreaktion 159
Sauerstoffmangel 162
Sauerstoffradikale 44, 163, 387
Sauerstoffspezies, reaktive (ROS) 162, 203, 292, 313, 315, 362, 387
saure Aminosäuren 356
saure Lösungen 120
Saytzev-Regel 269, 470
Schalen, Elektronenhülle 10
Schalenbesetzung, Atomorbitale 17
Scheidetrichter 69
Schiff-Basen 282
Schiffs-Reagenz 278
Schilddrüsenhormone 359
– Iod 27
Schilddrüsen-Szintigraphie 24
Schlaganfallrisiko durch Gestagene, synthetisches 277
Schlüsselenzyme 230
Schlüssel-Schloss-Prinzip
– Arzneimittel 346
– Enzyme 343
Schmelzen, unterkühltes 56
Schmelzflusselektrolyse 110
Schmelzpunkt 57–58
– Aminosäuren 352
– Salze 35
– Schwefelwasserstoff 61
– Wasser 61
Schmelzwärme 58
Schneekristall, Wasserstoffbrückenbindung 60–61
Schock
– anaphylaktischer 357
– Dopamin 258
– osmotischer 74, 81
Schutzgruppen, Peptide 363–364
Schwefel 7, 21, 30, 406
– Atommasse 7
– Bedeutung 254
– gelber 148
– Heteroatome 183
– Heterocyclen 403
– Isotope 7
– im Knoblauch 253
– Massenanteil im menschlichen Körper 21
– Ordnungszahl 7
– Quecksilberbindung 53
– Übertragungspotenzial 254
Schwefel-35 25
schwefelhaltige Aromatstoffe, Schwefelverbindungen 251
Schwefelhexafluorid 148–149
Schwefelsäure 116, 122, 130, 207, 321, 327
– Anhydrid 214
– Gehaltsbestimmung 130
– pK_s-Wert 121
Schwefelsäuremonoester 327–328, 331
Schwefelverbindungen, Geruchssinn 251
Schwefelwasserstoff 61–62, 108, 116, 251
– Eigenschaften 60–62
– Molmasse 61
– pK_s-Wert 121
– Schmelz-/Siedepunkt 61
– Verdampfungswärme 61
Schweiß
– pH-Wert 125
– Wassergehalt 66
Schwermetallsulfate 106
Schwermetallsulfide 106
Schwermetallvergiftungen
– Chelat-Therapie 167
– 2,3-Dimercaptopropansulfonsäure (DMPS) 255
– EDTA 176
– L-Penicillamin 360
Schwimmbäder, Desinfektion 142
Schwingungsanregung, IR-Spektroskopie 431–432
Schwitzen 58–59
SCR (selective catalytic reduction) 228
SCR-Katalysator 228
SDS-(Gel-)Elektrophorese 369
SDS-Polyacrylamidgel 369–370
Sehvorgang 284
Seifen 295, 300
– Esterhydrolyse 311
Seifenlauge, pH-Wert 125
Seifenlösungen 301
Seifensieder 311
sek-Butanol 234
Sekundärstruktur, Peptide 365–368
selective catalytic reduction (SCR) 228
Selektivitätsfilter, Ionen-Kanäle 103
s-Elektronen 8
Selen 21
– Glutathion-Peroxidase 27
Selenocystein 350
Semichinon 292
semipermeable Membranen 71
Senfgas 255
Sequenzanalyse, Peptide 365

Serin 325, 350, 358, 373, 389–390
Serinphosphat 373
Serotonin 219, 403, 410
Sesselform, Cyclohexan 196
Seveso-Gift 263
Sevofluran 247
Shikonin 290
Sialinsäure 388, 400
Siedepunkt 57–58
– Aldehyde 277–278
– Alkane 189
– Alkanole 236
– Carbonsäuren 298
– Destillation 76
– Druck 59
– Erhöhung 58
– Ether 247
– Ketone 278
– Kohlenwasserstoffe 194
SI-Einheiten, Druck 52
Silber 31
Silber(I)-chlorid 107
Silber(I)-sulfid 107
Silberamalgam 31
Silberchlorid 84, 108
– Fällungs-Reaktion 108
Silberhalogenide 106
Silbernitrat 36, 108
Silberspiegel 277
Silicium 20, 22, 30, 187
Silikate 187
Silikon 425
Silikone 425
Singulett-Sauerstoff 44
Sinterglas, Filtration 77
Skorbut 387
S_N1-Reaktion 267–268
– Methanol 253–254
– nucleophile Substitution 266–267
– Zwischenstufe (Intermediat) 267
S_N2-Reaktion 267–268, 337
– Dimethylsulfoxid (DMSO) 253
– Inversion 266
– Racemisierung 267
– stereochemischer Verlauf 267
– Übergangszustand 266
Sodbrennen, Übersäuerung 127
sodium dodecyl sulfate s. SDS
Soll-Wert, Temperatur 90
Solvatation, Salze 102
Solvation 265
Sonnenenergie 203
Sorbinsäure 295, 299, 320
Sorbit 245, 282
– *D*-Sorbit 240
s-Orbitale 11–12
Sorbitol 240
sp^2-hybridisiertes C-Atom 183
sp^2-Orbitale 42
sp^3-Hybridisierung 40–41
sp^3-hybridisiertes C-Atom 183
sp^3-Hybridisierung 40–41
sp^3-Hybridorbitale 40–41
sp^3-Orbitale 41
Spannungsdifferenz, elektrochemische Zelle 150
Spannungsreihe 138
– elektrochemische 143–144
– Redoxreaktionen 143–144
Speichel, pH-Wert 125
Spektrometer, Linienspektrum 11
Spektroskopie 427–440
– Absorption 427
– elektromagnetisches Spektrum 427
– Emission 427
Sperma, Wassergehalt 66
Sphingolipide 212, 320
Sphingosin 399–400
Spiegelsymmetrie 333
Spinquantenzahl, Elektronen 8–9
Spurenelemente 21–22, 27, 111, 165
– Metallkomplexe 21
Squalen 212
Stärke 378, 396–397, 402
– 1,4-α-glykosidische Verknüpfung 396
– Basen/Säuren 120–123
Standardbedingungen, Gibbs-Energie (ΔG) 92–93, 96
Standardbildungsenthalpie (ΔH^0) 39
Standard-Kupferelektrode 153
Standardreaktionsenthalpie, Knallgasreaktion 89
Standard-Zinkelektrode 153
Start-Codon 413
stationäre Phase, Stofftrennung 77, 79
Statolithen (Otokonien) 36
steady state s. Fließgleichgewicht
Stearat 300
Stearinsäure 295–297, 300, 304
Steran 242
Stereochemie 333–348
– Aminosäuren 351
stereochemischer Verlauf, S_N1-/S_N2-Reaktion 267
Stereoisomere/-Isomerie 344
Stereoselektivität
– Enantiomere 336–337
– Enzyme 337
stereospezifische Reaktionen 337
sterische Hinderung 267
Steroide 242
– *cis-trans*-Isomerie 242
– Grundgerüst 242
Steroidhormone 212, 242
Stickstoff 7, 18, 21, 181, 351
– Atommasse 7
– Bindigkeit 37
– Bindungen 44
– Dreifachbindung 44
– Elektronenkonfiguration 10
– Heteroatome 183
– Heterocyclen 403
– Isotope 7
– Massenanteil im menschlichen Körper 21
– Ordnungszahl 7
– Oxidationsstufe 146
Stickstoffgruppe 18
Stickstoff-Lost 260
Stickstoffmonoxid (NO) 148, 163, 167, 176
Stickstoffoxide 148
stöchiometrische Berechnungen 80, 85–87
Stoffe
– Extraktion 69
– heterogene 65
– homogene 65
– Löslichkeit 67–70
– Polarität 68
– Sättigungskonzentration 67
Stoffgemische 62–65
Stoffmenge 6–8
– Salze 35
– Umrechnung 87
Stoffmengenkonzentration 86
Stofftransport, reversibler 69
Stofftrennung 76–80
– Adsorption 77
– hydrophobe Wechselwirkungen 77
– Ionenaustausch 77
– stationäre/mobile Phase 77, 79
Stoffumwandlungen 88
– chemische Reaktionen 88–89
– Konzentrationsangaben 86
Stoffwechsel, Pufferlösungen 130–131
Stoffwechselenergie als Stromquelle 151
Stoffwechsel-Zwischenprodukte, Wasserlöslichkeit 68
Stopp-Codon 413
Strahlenarten, Radioisotope 23
Strahlenbelastung, Radioisotope 24
Strahlung, harte/weiche 23
α-Strahlung, Radioisotope 23
Streptococcus mutans 394
Streptokokken 328
Stress, oxidativer 203
Strom, elektrischer, Salze, schmelzende 35
Strontium 22
Strontium-89 25
Strukturformel (Valenzstrichformel), Moleküle 38
Strychnin 387, 407, 410
Sublimation 59–60
Substitution 185
– nucleophile 263–265
– radikalische, Alkane 199–200
Succinat 300
Süßstoffe 362
Sulfadiazin 327–328
Sulfamethoxazol 328
Sulfat 35, 116, 145, 254
Sulfat-Ion, Blutplasma/Interzellularraum 105
Sulfensäure 253
Sulfide (s. Thioether) 35, 116, 239, 251–255
– Schwefelwasserstoff 108
Sulfinsäure 253
Sulfon 254
Sulfonamide 182, 217, 219, 321, 329, 417
Sulfonate 266
Sulfonierung, Benzol 215, 217–218
Sulfoniumsalze 253–254
Sulfonsäure 253
Sulfonsäureamide 327–328
Sulfonsäurechlorid 327
Sulfonsäuren 215, 217, 327–328
Summe, Massen 84
Summenformeln 84
– Moleküle 38
Sumpfgas 194
Superoxid-Anion 203
Superoxid-Dismutase 203
Suspension 64
Sympathomimetika 259
System
– abgeschlossenes 88
– geschlossenes 88, 98
– offenes 88, 99
Szintigramm, Meßplatz 25
Szintigraphie 25

T

T_3 (Triiodthyronin) 359
T_4 (Tetraiodthyronin) 359
Tartrat 302, 343
Taucher, Gasembolie 68
Tauroursodeoxycholsäure (TUDCA) 287, 303
Tautomere 279
Tautomere/-merie 279–280
– Harnsäure 322
Tautomerie-Gleichgewicht, Keto-Enol-Tautomerie 279–280
Technetium 20
^{99m}Technetium 24–25
Teflon 209
Teilreaktionen, Oxidation/Reduktion 140–141
Temperatur(abhängigkeit)
– Adsorption 71
– Diffusion 72
– Gasdruck 52
– Gleichgewichtsreaktionen 95
– Löslichkeit 68
– Reaktionen 224–226
– Soll-Wert 90
Tenside 301–302
Terpene 200, 211, 338
tert-Butanol 208, 234, 270
tert-Butoxid 255
tert-Butyl 190
tert-Butylamin 256
tert-Butylbromid 270
Tertiärstruktur, Peptide/Proteine 368
Testosteron 217, 271, 288
Tetraanion 169
Tetraaquadithiocyanatoeisen(III)-Ion 170
2,3,7,8-Tetrachlordioxin (TCD) 263
Tetrachlorkohlenstoff 194, 199
Tetrachlormethan 199
Tetraeder, Methan 41
Tetrafluorethen 209
Tetrahydrocannabinol (THC) 318
Tetrahydrofolsäure 416
Tetrahydrofuran 246
Tetrahydropyran 246
Tetrahydroxidocuprat(II)-Ionen, Wurzelkanalbehandlung 110
Tetraiodthyronin (T_4) 359
Tetramminkupfer(II)-Ion 167, 170–171
Tetramminkupfer(II)-Komplex 171
Tetrapyrrol 418
Tetrapyrrolsystem 403–404
Tetrosen 279, 379–380
– Chiralitätszentrum 380
– D-/L-Reihe 380
Thalidomid (Contergan®), Enantiomere 346
THC (Tetrahydrocannabinol) 318
Thermodynamik 221–222
– Hauptsatz
– – erster 88
– – zweiter 91
– Systeme 88
– Zustandsgrößen 88–89
thermodynamische Gleichgewichte 99
thermodynamische Größe
– Basizität 265
– Komplexstabilität 171
thermodynamische Kontrolle 210
– Reaktionen 94
thermolabile Biomoleküle 60
Thermometer, Quecksilber 54
thermonukleare Reaktion 24
Thermorezeptoren 90
Thiamazol 408
Thiamin (Vitamin B_1) 408, 418
Thiaminpyrophosphat (TPP) 408
Thiazol 408, 418
Thiocyanat 167
Thioester 315–319

Thioether (s. Sulfide) 239, 251–255
– Elektrophile 253
– Oxidation 252
– Reaktionen 252–254
Thiolat 167, 251
Thiole 251, 315
– Dehydrierung 252
– Disulfidbrücken 252–253
– Mercaptogruppe 251
– nucleophile Substitution 264
– Oxidation 252–254
– Radikalfänger 252
Thiophen 403
Thiylradikale 252
threo-Form, Threonin 341–342
Threonin 351, 373
– *erythro-*/*threo*-Form 341–342
– Fischer-Projektion 341
– Konfigurationsisomere 341–342
– R/S-Nomenklatur 341
Threose 379–380
– D-Threose 379–380
– L-Threose 379
Thromboxan 293, 313
Thymidin-Analoga 414–415
Thymin 390, 409, 412–413
Thymolphthalein 126
Thyreoglobulin 359–360
Thyreoperoxidase 359
Thyroxin 219, 359–360
Ti-6A-4V (Titanlegierung) 421
TiO_2-Katalysatoren 228
Titan 20
– Biomaterialien 421
– Zahnimplantate 31
Titandioxid (TiO_2) 421
Titration 128
– Äquivalenzpunkt 128
– Basen, schwache 129
– Gehaltsbestimmung 130
– Indikatoren 130
– Neutralpunkt 128
– Säure, starke/schwache 128–129
Titrationskurve 128–129
– Aminosäuren 354–355
– Essigsäure 129, 133
– pH-Optimum 354
– Phosphorsäure 134
– Salzsäure 129
TNT (Trinitrotoluol) 218, 329
Tocopherol 219
– α-Tocopherol 244
Tollens-Probe 382
Tollens-Reagens 277, 360, 382
Toluol 215–216
– Molmasse/Siedepunkt 236
p-Toluolsulfonsäure 216
Torr 52
Totalhydrolyse, Peptide 365
Toxoplasmose 328
Tracer-Methoden, Radioisotope 24–25
Trägergas, Chromatographie 78
Transactinoide 17
trans-Addition
– Alkene 208–209
– Brom 208
Transaktinoide 17
Transaminasen 283–284
Transaminierung 283
– Aldehyde/Ketone 266
trans-Decalin 198
trans-1,2-Dibromcyclohexan 208
trans-1,2-Dibromcyclohexen 208
trans-1,2-Dimethylcyclohexan 197
trans-1,2-Diol 248
Transferrin 405
Transketolase 369
Transkription, DNA 414
Translation 372
Transport, aktiver 72
trans-Retinal 284
Traubenzucker 381, 393
Trehalase 394
Trehalose 392, 394
Treibhauseffekt 194, 203–204
– Methan 194
Treibhausgas 378
Trennverfahren 76–80
Triacylglycerine 296, 312, 324
– Hydrolyse, alkalische 312
2,4,6-Tribromphenol 238
Tricarbonsäuren 296–297
Trichloressigsäure 298
– pK_s-Wert 299
Trichlorethanal 281
Trichlormethan 199, 261
2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure 263
Triebkraft, chemische Reaktionen 92–93
Triester, Phosphorsäure 323
Triethanolamin 260
Triglyceride s. Triacylglycerine
Triiodthyronin (T_3) 359
Trimethylamin 256
Trinitroglycerin 321
2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) 329
Trinkwasser, Fluoridanreicherung 107
Triosen 379
Tripelpunkt 59
Tripeptide 361
– isoelektrischer Punkt 361
– isomere 361
– Konstitutionsisomere/-isomerie 361
Triphosphat 326
Triplett, genetischer Code 413
Triplett-Sauerstoff 44
Trisaccharide 377
Tris(hydroxymethyl)-methanamin 260
Tris-Puffer 260
Tristearin 313, 320
Tristearoylglycerin 313
Tritium 6, 24–25
tRNA (Transfer-Ribonucleinsäure 364
Trockeneis 59–60, 65
Tristearoylglycerin 313
Trypsin 365
Tryptophan 351, 409–410, 418
TUDCA (Tauroursodeoxycholsäure) 303
Turgor (Gegendruck) 52
turnover number (Wechselzahl) 230
– Enzymkinetik 230
Tyndall-Effekt im Auge 63
Typ-1-Diabetes 375
Tyrosin 351, 359, 363, 373

U

Ubichinol 292
Ubichinon (Coenzym Q_{10}) 291–292
– Radikalfänger 292
Ubihydrochinon 292
UDCA (Ursodeoxycholsäure) 302–303
Überempfindlichkeitsreaktion, IgE-vermittelte 338
Übergangsmetalle 18, 30, 165
– Ionen 174
– Oxidationsstufen 146
Übergangszustand
– Alkane 200–201
– Reaktionen 225–226
– S_N2-Reaktion 266
übersättigte Lösungen 77
Übersäuerung 124, 127
– Antazida 127
– Säure-Basen-Haushalt 124
Übertragungspotenzial, Schwefel 254
Ultraspurenelemente 22
Umlagerung 185
Umschlagsbereich
– Indikatoren 125–126
– pH-Wert 130
unedle Metalle, Spannungsreihe 154
ungesättigte Fettsäuren 313
unimolekulare Eliminierung 270–271
unimolekulare nucleophile Substitution 267
Unschärferelation 11
Uracil 389–390, 409, 412–413
Uran 7
– Atommasse 7
– Halbwertszeit 23
– Isotope 5, 7
– Ordnungszahl 7
Urease, Darmbakterien 322
Uridin 411
Urin, pH-Wert 125
Urogen-III 403–404
Uronsäuren 382
– Osmolarität 74
Uroporphyrinogen-III 403–404
Ursodeoxycholsäure (UDCA) 302–303
UV-B-Strahlung 45
UV-Detektor, Chromatographie 79
Uveitis anterior 63
UV/VIS-Spektrometrie 428–431
– Absorptionsmaxima 428
– Chromophor 428–429
– Extinktionskoeffizient, molarer 428
– Indigo 429
– Lambert-Beer-Gesetz 428
– Methylenblau 429
– Redox-Indikator 429

V

Vakuumdestillation 76
Valenzelektronen 9, 18
– Oktettregel 18, 29
Valin 351
Valium 259
Vanadium 22
Vanadium(V)-oxid 228
Van-der-Waals-Kräfte 301, 370
– Alkane 194
– Kohlenwasserstoffe 194
Vanille 219
Vanillin 275, 288, 317
Vanillylamid 316
Vaseline 194
Vasodilatation, Stickstoffmonoxid (NO) 148
Vasopressin (antidiuretisches Hormon, ADH) 62, 376
VA-Stahl 31
Veilchenduftstoff 276
Verätzungen, Laugen/Säuren 123
– Verbindungen, einfache, funktionelle Gruppen 224–256
Verbrennung 140, 163
– kalte 142
– Methan 202
Verbrennungsenthalpie 90
Verbrennungswärme, Alkane 202
Verdampfungswärme 58
– Schwefelwasserstoff 61
– Wasser 61, 90
Verdauung, Säure-Basen-Haushalt 138
Verdunsten 58–59
Vereisen, Ethylchlorid 59
Veresterung
– Aminosäuren 358–359
– Phosphorsäure 323–324
Vergällung, Ethanol 241
Verseifung, Ester 311
Versilberung, Elektrolyse 110
Verteilungsgleichgewicht 69
Verteilungskoeffizient 63
– Extraktion 77
Verteilungsprozesse im Körper 69
Vinylchlorid 209
Viskosität
– Flüssigkeiten 55
– Lösungsmittel 72
VIS-Spektrometrie 428–431
– Absorptionsmaxima 428
– Chromophor 428–429
– Extinktionskoeffizient, molarer 428
– Indigo 429
– Lambert-Beer-Gesetz 428
– Methylenblau 429
– Redox-Indikator 429
Vitamin A (Retinol) 211–212, 284, 288
Vitamin-A-Hypervitaminose 297
Vitamin B_1 (Thiamin) 408, 418
Vitamin B_2 (Riboflavin) 416, 418
Vitamin B_6 (Pyridoxin) 288
Vitamin B_{12} (Cobalamin) 21, 27, 404–405, 418
Vitamin C (Ascorbinsäure) 387, 402
– Antioxidanzien 387
Vitamin-C-Mangel 387
Vitamin D 212
Vitamin D_3 243–245
Vitamin E 217, 244–245
– Antioxidanzien 244
Vitamin K (Chinon) 293
– Blutgerinnung 293, 373
Vitamin K_1 (Phyllochinon) 293
Vitamin-K-Antagonisten 293
Vitamin-K-Epoxid 283, 293
Vitamine 182
– Antioxidanzien 203
– Heterocyclen 403
– OH-Gruppen 243–244
Volumen, Feststoffe 55
Volumenanteil, Lösungen 87
Volumenberechnung, Knallgasreaktion 85

W

Wärme, Reaktionen 89
Wärmeregulation 90–91
– zirkadianer Rhythmus 91
Wannenform, Cyclohexan 196
Warfarin 293
Wasser 46, 62, 167, 254
– Addition
– – Aldehyde/Ketone 280
– – Alkene 207
– Anomalien 61
– Assoziate 61

– Bindungsenergie/-länge 39
– Bindungswinkel 47
– Clusterbildung 61
– Dipol 60
– Eigendissoziation 118–120
– Eigenschaften 60–62
– Elektrolyse 160
– gewinkeltes Molekül 47
– Hexamere 61
– Hydrathülle 62
– Ionenprodukt 118–119
– Lösungsmittel 68
– Molekülmasse 37
– Molmasse 61
– – scheinbare 61
– Phasendiagramm 59–60
– pK_s-Wert 121
– Schmelz-/Siedepunkt 61
– Schwingungsfreiheitsgrade 431
– Summenformel 37, 84
– UV/VIS-Spektrum 429
– Verdampfungswärme 61, 90
– Wasserstoffbrücken 60–61
– Zellen 62
Wasserdampf 90
Wassergehalt, Körperflüssigkeiten 66
Wasserhaushalt 104–105
Wasserleitungssystem, Zellen 62
wasserlöslich 68
Wassermolekül, Geometrie 47
Wassersäule, Normaldruck 52
Wasserstoff 6, 19, 21, 181, 206
– Atommasse 7
– Bindigkeit 37
– Bindungslänge/-energie 39
– Chloralkali-Elektrolyse 110
– *cis*-Addition 208
– – Alkene 209
– Elektronegativität 45
– Elektronenkonfiguration 10
– Isotope 6–7
– Knallgasreaktion 84, 143, 160
– Massenanteil im menschlichen Körper 21
– σ-Molekülorbital 40
– Ordnungszahl 7
– oxidierte Form 140
– Radikale 199
– Summenformel 37
Wasserstoffbrücken 236
Wasserstoffbrückenbindungen 60–61, 236, 267, 280, 367, 371
– Alkanole 236
– Peptide 365, 367, 369
– Polypeptide 369
– Proteine 369
Wasserstoffelektrode
– Normalpotenzial 157
– pH-Abhängigkeit 157
– pH-Wertmessung 158
Wasserstoff-Halbzelle, Knallgasreaktion 159
Wasserstoff-Ion 35
Wasserstoffionen-Konzentration 119
Wasserstoffperoxid 44, 146, 203, 248
– Wunddesinfektion 142
– Wurzelkanalbehandlung 110
Wechselzahl (turnover number), Enzymkinetik 230
weiblicher Zyklus, Progesteron 277
Weingeist (s. Ethanol) 241
Weinsäure 302
– D/L-Weinsäure 343
– *meso*-Form 343
– Salze 343
– Wellenlänge λ, UVSpektroskopie 428
Welle/Teilchen-Dualismus 11
– Licht 11
Werkstoffe, medizinisch relevante 419–425
Wilson-Syndrom 177
Wunddesinfektion 142
Wurzelkanal
– Behandlung 110
– Ionenwanderung 110

X

Xanthin-Oxidase, Molybdän 27
Xenon, Inhalationsnarkose 247
X-Ray-Analyse 436–438
D-Xylit 394

Y

Yttrium-90 25

Z

Zahlenordnung, Periodensystem 19
Zahnbildung 107
Zahnimplantate, Titan 31
Zahnschmelz 107
Zearalenon 314
Z/E-Isomerie, Alkene 205
Zelle(n)
– elektrochemische 148–150
– Gegendruck (Turgor) 52
– Wasser(leitungssystem) 62
Zellkern 4
Zellmembran(en) 62, 75
– s. a. Membranen
– Bilayer 75
– Ionentransport 103
– Lipiddoppelschichten 75
– Phospholipid-Doppelschicht 62
– Phospholipide 325
– Poren 76
Zentral-Ion
– Löslichkeit 173
– Metallkomplexe 159, 166
– Wanderungsgeschwindigkeit 173
Zeolithe 228
Zickzack-Kette/-Konformation 243
– Alkane 193
– Kohlenwasserstoffe 193
Zimtaldehyd 287
Zink 20–21, 147, 154, 165
– Carboxypeptidase A 27
– Quecksilberbindung 53
Zink(II)-chlorid 147
Zinkelektrode, elektrochemische Zelle 148–150
Zink-Halbzelle 152
– elektrochemische Zelle 149
Zinn 22, 30, 55
Zirkonium 22
Zirkon(ium)oxid (ZrO_2) 422
– in der Zahnmedizin 31
Zöliakie 366
Zucker 362, 411
Zuckeralkohole 382
Zuckeraustauschstoffe 394
Zuckerersatzstoff 382
Zuckerkrankheit s. Diabetes mellitus
Zuckersäuren 382
Zuckerstoffwechsel, Phosphat 330
Zustandsfunktion, Enthalpie 89
Zustandsgrößen, Thermodynamik 88–89
Zwischenstufe (Intermediat), S_N1-Reaktion 267
Zwitter-Ion 118
– Aminosäuren 352, 354

Anhang

A Reaktionsgleichungen und Rechnen

Hinweis: In diesem Kapitel wird versucht, das Aufstellen von Reaktionsgleichungen und das chemische Rechnen anhand einfacher Aufgaben Schritt für Schritt abzuleiten und zu erklären. Dieses Kapitel empfehlen wir als Vorübung, wenn Ihnen die Rechenaufgaben in einzelnen Kapiteln zu schwierig erscheinen oder wenn Ihnen bei den Lösungen nicht alles detailliert genug erklärt wird.



(1) Allgemeine Hinweise zum Aufstellen von Reaktionsgleichungen

Grundsatz: Die Ladungs- und Stoffbilanz muss stimmen.
(„Was vorne in die Reaktion hineingeht, muss hinten auch wieder herauskommen. Es geht nichts verloren.")

Beispielaufgabe: Die Salzsäure (**a**) des Magensaftes reagiert mit dem Ulkustherapeutikum (Antazidum) Magnesium(II)-hydroxid (**b**).

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

Schritt 1: Schreiben Sie die chemischen Formeln der beteiligten Ausgangsstoffe, evtl. auch die von bereits genannten Produkten auf. In unserem Beispiel sind nur die Ausgangsstoffe angegeben.
a: HCl b: $Mg(OH)_2$

Schritt 2: Analysieren Sie, wie sich die Ausgangsstoffe in Wasser verhalten und erkennen Sie deren Reaktionsverhalten.
a: HCl ist eine starke Säure und dissoziiert in Wasser vollständig unter Abgabe eines Protons:
$HCl \rightarrow H^{\oplus} + Cl^{\ominus}$. Dass Protonen in Wasser $H_3O^{\oplus}$-Ionen bilden, ist Ihnen bekannt, bleibt hier jedoch unberücksichtigt.
b: Magnesium(II)-hydroxid ist eine Base und dissoziiert in Wasser.
$Mg(OH)_2 \rightarrow Mg^{2\oplus} + 2\ OH^{\ominus}$
Reaktionstyp: Es befinden sich $H^{\oplus}$- und $OH^{\ominus}$-Ionen im Reaktionsmedium, also findet eine Säure-Base-Reaktion statt, genauer eine Neutralisation gemäß der Gleichung:
$H^{\oplus} + OH^{\ominus} \rightarrow H_2O$

Schritt 3: Formulieren Sie nun, welche Ausgangsstoffe vorliegen (also a + b) und welche Produkte daraus hervorgehen.
$H^{\oplus} + Cl^{\ominus} + Mg^{2\oplus} + 2\ OH^{\ominus} \rightarrow H_2O + Mg^{2\oplus} + Cl^{\ominus}$

Schritt 4: Jetzt gleichen Sie die Zahl der beteiligten Ionen/Moleküle ab, um dem o. g. Grundsatz gerecht zu werden, denn aus dem $Mg(OH)_2$ werden zwei $OH^{\ominus}$-Ionen freigesetzt. Also benötigen Sie zwei $H^{\oplus}$-Ionen, insgesamt also zwei HCl. Entsprechend bilden sich zwei Moleküle Wasser und es bleiben zwei $Cl^{\ominus}$-Ionen übrig.
$2\ H^{\oplus} + 2\ Cl^{\ominus} + Mg^{2\oplus} + 2\ OH^{\ominus} \rightarrow 2\ H_2O + Mg^{2\oplus} + 2\ Cl^{\ominus}$
Prüfen Sie jetzt nochmals nach, ob die Zahl der beteiligten Atome (ohne Rücksicht auf die Ladung) links und rechts übereinstimmt. Also links 4 H, 2 Cl, 1 Mg, 2 O und rechts 4 H, 2 O, 1 Mg, 2 Cl, so stimmt es. Auch die Ladungen sind links und rechts ausgeglichen.

Schritt 5: Ziehen Sie jetzt die Ionen auf der Produktseite zur Formel des Salzes zusammen, dann ergibt sich eine vergleichsweise einfache Reaktionsgleichung für diese Säure-Base-Reaktion.
$2\ HCl + Mg(OH)_2 \rightarrow 2\ H_2O + MgCl_2$

Periodensystem der Elemente

Jeder Kasten enthält: Name, Elementsymbol, Ordnungszahl und relative Atommasse.
Alle Hauptgruppenelemente sind blau unterlegt.

Hauptgruppen: 1, 2, 13–18; Nebengruppen: 3–12

	1 (IA)	2 (IIA)	3 (IIIB)	4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIIIB)	9 (VIIIB)	10 (VIIIB)	11 (IB)	12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18 (VIIIA)
1. Periode	1.0079 Wasserstoff 1 H																	4.0026 Helium 2 He
2. Periode	6.941 Lithium 3 Li	9.0122 Beryllium 4 Be											10.811 Bor 5 B	12.011 Kohlenstoff 6 C	14.007 Stickstoff 7 N	15.9994 Sauerstoff 8 O	18.998 Fluor 9 F	20.180 Neon 10 Ne
3. Periode	22.990 Natrium 11 Na	24.305 Magnesium 12 Mg											26.982 Aluminium 13 Al	28.086 Silicium 14 Si	30.974 Phosphor 15 P	32.066 Schwefel 16 S	35.453 Chlor 17 Cl	39.948 Argon 18 Ar
4. Periode	39.098 Kalium 19 K	40.078 Calcium 20 Ca	44.956 Scandium 21 Sc	47.88 Titan 22 Ti	50.942 Vanadium 23 V	51.996 Chrom 24 Cr	54.938 Mangan 25 Mn	55.847 Eisen 26 Fe	58.933 Cobalt 27 Co	58.69 Nickel 28 Ni	63.546 Kupfer 29 Cu	65.39 Zink 30 Zn	69.723 Gallium 31 Ga	72.61 Germanium 32 Ge	74.922 Arsen 33 As	78.96 Selen 34 Se	79.904 Brom 35 Br	83.80 Krypton 36 Kr
5. Periode	85.468 Rubidium 37 Rb	87.62 Strontium 38 Sr	88.906 Yttrium 39 Y	91.224 Zirkonium 40 Zr	92.906 Niob 41 Nb	95.94 Molybdän 42 Mo	98.906 Technetium 43 Tc*	101.07 Ruthenium 44 Ru	102.91 Rhodium 45 Rh	106.42 Palladium 46 Pd	107.87 Silber 47 Ag	112.41 Cadmium 48 Cd	114.82 Indium 49 In	118.71 Zinn 50 Sn	121.75 Antimon 51 Sb	127.60 Tellur 52 Te	126.90 Iod 53 I	131.29 Xenon 54 Xe
6. Periode	132.91 Caesium 55 Cs	137.33 Barium 56 Ba	57–71	178.49 Hafnium 72 Hf	180.95 Tantal 73 Ta	183.85 Wolfram 74 W	186.21 Rhenium 75 Re	190.2 Osmium 76 Os	192.22 Iridium 77 Ir	195.08 Platin 78 Pt	196.97 Gold 79 Au	200.59 Quecksilber 80 Hg	204.38 Thallium 81 Tl	207.2 Blei 82 Pb	208.98 Bismut 83 Bi*	208.98 Polonium 84 Po*	209.99 Astat 85 At*	222.02 Radon 86 Rn*
7. Periode	223.02 Francium 87 Fr*	226.03 Radium 88 Ra*	89–103	261 Rutherfordium 104 Rf*	262 Dubnium 105 Db*	263 Seaborgium 106 Sg*	Bohrium 107 Bh*	Hassium 108 Hs*	Meitnerium 109 Mt*	Darm-stadtium 110 Ds*	Roent-genium 111 Rg*	Copernicium 112 Cp*	Nihonium 113 Nb*	Flerovium 114 Fl*	Moscovium 115 Mc*	Livermorium 116 Lv*	Tennessine 117 Ts*	Oganesson 118 Og*

Lanthanoide	138.91 Lanthan 57 La	140.12 Cer 58 Ce	140.91 Praseodym 59 Pr	144.24 Neodym 60 Nd	146.92 Promethium 61 Pm*	150.36 Samarium 62 Sm	151.97 Europium 63 Eu	157.25 Gadolinium 64 Gd	158.93 Terbium 65 Tb	162.50 Dysprosium 66 Dy	164.93 Holmium 67 Ho	167.26 Erbium 68 Er	168.93 Thulium 69 Tm	173.04 Ytterbium 70 Yb	174.97 Lutetium 71 Lu
Actinoide	227.03 Actinium 89 Ac*	232.04 Thorium 90 Th*	231.04 Protactinium 91 Pa*	238.03 Uran 92 U*	237.05 Neptunium 93 Np*	244.06 Plutonium 94 Pu*	243.06 Americium 95 Am*	247.07 Curium 96 Cm*	247.07 Berkelium 97 Bk*	251.08 Californium 98 Cf*	252.08 Einsteinium 99 Es*	257.10 Fermium 100 Fm*	258.10 Mendelevium 101 Md*	259.10 Nobelium 102 No*	260.11 Lawrencium 103 Lr*

* radioaktive Elemente; angegeben ist die Masse eines wichtigen Isotops (so weit bekannt)

Unter der Nummerierung der Haupt- und Nebengruppen (1–18) steht die alte Bezeichnung in Klammern.